Darstellung und Eigenschaften

von

CF_3S-, CF_3Se-, CF_3SS- und C_6F_5S-substituierten Methylradikalen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
DIPLOM-CHEMIKER KARL WERNER KEMPF
aus Neustadt a. d. Aisch

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0035

Darstellung und Eigenschaften

von

CF_3S-, CF_3Se-, CF_3SS- und C_6F_5S-substituierten Methylradikalen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
DIPLOM-CHEMIKER KARL WERNER KEMPF
aus Neustadt a. d. Aisch

Bochum 1982

Gedruckt im

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Die vorliegende Arbeit wurde in der
Zeit von Januar 1980 bis Juli 1982
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

Referent: *Professor Dr. mult. A. Haas*

Koreferent: *Professor Dr. W. Kirmse*

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 10. 1982

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. mult. A. Haas,
danke ich für wertvolle Anregungen
und die ständige Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Dr. K. Schlosser danke ich für
fördernde Diskussionen.

Herrn Dr. S. Steenken, Max-Planck-Institut
für Strahlenchemie, Mühlheim/Ruhr,
danke ich für wertvolle Diskussionen
und Hilfe bei der Durchführung von
ESR-Experimenten.

Mein Dank gilt weiterhin *allen Mitarbeitern
des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II*
für zahlreiche freundliche Hilfeleistungen.

INHALTSVERZEICHNIS

1	**Einleitung und Aufgabenstellung**	**1**
1.1	Stabilität und Persistenz von Radikalen	1
1.2	Hexakis(organylthio)äthane	2
1.3	Aufgabenstellung	3
2	**Darstellung und Untersuchung der Radikale**	**4**
2.1	Die allgemeinen Methoden der Radikalerzeugung	4
2.1.1	Radikalabfangmethode	4
2.1.2	R_fEER_f-Elimination (E = S oder Se, $R_f = CF_3$ oder C_6F_5)	5
2.1.3	Di(tert-butyl)peroxid-Methode	5
2.1.4	Thermische Dissoziation hexasubstituierter Äthanderivate	6
2.2	Darstellung und ESR-Spektren der einzelnen Radikalverbindungen	7
2.2.1	Durchflußphotolyse von $(CF_3S)_2C{=}S$ im ESR-Gerät	8
2.2.2	Bis(trifluormethylthio)trifluormethylselenomethyl, $CF_3SeC(SCF_3)_2$	9
2.2.3	Bis(trifluormethylseleno)trifluormethylthiomethyl, $CF_3SC(SeCF_3)_2$	10
2.2.4	Tris(trifluormethylseleno)methyl, $(CF_3Se)_3C$	11
2.2.5	Trifluormethylseleno-trifluormethylthio-pentafluorphenylthio-methyl, $(CF_3Se)(CF_3S)(C_6F_5S)C$	13
2.2.6	Linienverbreiterung in den trifluormethylseleno-substituierten Methylradikalen	15
2.2.7	Tris(trifluormethyldithio)methyl, $(CF_3SS)_3C$	16
2.2.8	Tris(pentafluorphenylthio)methyl, $(C_6F_5S)_3C$	18
2.2.9	Bis(trifluormethylthio)(pentafluorphenylthio)methyl, $C_6F_5S\text{-}C(SCF_3)_2$	21
2.2.10	Versuche zur Darstellung von $(C_6F_5S)_2C\text{-}SCF_3$	24
2.3.	Spin-Trapping-Experimente	24
2.3.1	Spin-Trapping mit Phenyl-t-butylnitron	25
2.3.1.1	Photolyse von Bis(trifluormethyl)disulfan in Gegenwart von Phenyl-t-butylnitron	26
2.3.1.2	Versuche zur Addition eines Trifluormethyl-thiyl-Radikals an Phenyl-t-butylnitron	28
2.3.1.3	Photolyse von Tetrakis(trifluormethylthio)methan in Gegenwart von PBN	30
2.3.1.4	Homolyse von Hexakis(trifluormethylthio)äthan in Gegenwart von PBN	31
2.3.1.5	Photolyse von Bis(trifluormethyl)diselan und Tetrakis(trifluormethylseleno)methan in Gegenwart von PBN	33
2.3.1.6	Photolyse von Bis(pentafluorphenyl)disulfan in Gegenwart von Phenyl-t-butylnitron	34
2.3.1.7	Thermolyse von $(CF_3S)_2(SeCF_3)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$, $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ und $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$ in Gegenwart von PBN	36
2.3.2	Spin-trapping mit 2-Nitroso-2-methylpropan	38
2.3.2.1	Photolyse von CF_3SSCF_3 in Gegenwart von Nitroso-tert.-butan (NtB)	39
2.3.2.2	Versuche zur Addition eines Trifluormethylthiylradikals an NtB	40
2.3.2.3	Photolyse von Tetrakis(trifluormethylthio)methan und Homolyse von Hexakis(trifluormethylthio)äthan in Gegenwart von NtB	40
2.3.2.4	Photolyse von Bis(trifluormethyl)diselan und Tetrakis(trifluormethylseleno)methan in Gegenwart von NtB	41
2.3.2.5	Photolyse von Bis(pentafluorphenylthio)disulfan in Gegenwart von NtB	41
2.3.3	Zusammenfassende Diskussion der Spin-trapping-Experimente	42

3	**Thermolyse der Äthanderivate $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ und $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$**	**43**
4	**Darstellung der Ausgangssubstanzen für die Radikalerzeugung**	**47**
4.1	Darstellung von Perfluororganyl-thio/seleno-carbonaten des Typs $R_fEC(S)E'R_f'$, wo $R_f = CF_3$ oder C_6F_5, E = S oder Se	47
4.1.1	*Se,Se*-Bis(trifluormethyl)diselenothiocarbonat, $(CF_3Se)_2C{=}S$	48
4.1.2	*S,Se*-Bis(trifluormethyl)dithioselenocarbonat, $CF_3SeC(S)SCF_3$	48
4.1.3	Bis(trifluorphenyl)trithiocarbonat, $(C_6F_5S)_2C{=}S$	49
4.1.4	Pentafluorphenyl-trifluormethyl-trithiocarbonat, $C_6F_5SC(S)SCF_3$	50
4.1.5	*S*-Pentafluorphenyl-*Se*-trifluormethyldithioselenocarbonat, $C_6F_5SC(S)SeCF_3$	51
4.2	Präparative Photolyse von $R_fEC(S)E'R'_f$, wo $R_f,R'_f = CF_3$ und/oder C_6F_5 und E,E' = S, SS und/oder Se	51
4.2.1	Photolyse von $(CF_3Se)_2C{=}S$; Darstellung von $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$	52
4.2.2	Photolyse von $CF_3SeC(S)SCF_3$; Darstellung von $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$	55
4.2.3	Photolyse von $C_6F_5SC(S)SCF_3$; Darstellung von $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$	56
4.2.4	Photolyse von $(C_6F_5S)_2C{=}S$	57
4.2.5	Photolyse von $(CF_3Se)_2C{=}S$	57
4.2.6	Photolyse von $(CF_3SS)_2C{=}S$	58
4.3	Versuche zur Darstellung von Hexakis(trifluormethylseleno)äthan	58
4.3.1	Umsetzung von CBr_3F und C_2Br_6 mit $(CF_3Se)_2Hg$	58
4.3.2	Umsetzung von $(CF_3Se)_3B$ mit *Se,Se*-Bis-trifluormethyl-diselenooxalat	60
4.3.2.1	Umsetzung von $(CF_3Se)_3B$ mit Adamaton	60
4.3.2.2	Darstellung von *S,Se*-Bis(trifluormethyl)-diselenooxalat und Umsetzung mit $(CF_3Se)_3B$	60
4.3.3	Versuche zur Darstellung von $(CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3$ durch Deprotonierung von $(CF_3Se)_3CH$ und anschließende Jodkopplung	61
4.3.3.1	Metallierung von $(CF_3Se)_3CH$ mit Kaliumdiisopropylamid (KDA)	61
4.3.3.2	Kopplung des Carbanions von $(CF_3Se)_3CH$ mit Jod; Bildung von N,N-Diisopropyl-selenocarbamoylfluorid	62
4.4	Darstellung von Poly(pentafluorphenylthio)methanen	65
4.4.1	Darstellung von Tris(pentafluorphenylthio)methan, $(C_6F_5S)_3CH$	65
4.4.2	Tetrakis(pentafluorphenylthio)methan, $(C_6F_5S)_4C$	66
4.5	Versuche zur Darstellung von Hexakis(pentafluorphenylthio)äthan, $(C_6F_5S)_3C\text{-}C(SC_6F_5)_3$	66
5	**Spektroskopischer Teil**	**68**
5.1	Infrarotspektren	68
5.1.1	Schwingungen der CF_3S-Gruppe	68
5.1.2	Schwingungen der CF_3Se-Gruppe	69
5.1.3	Schwingungen der C_6F_5S-Gruppe	69
5.1.4	Weitere IR-Gruppenfrequenzen und Tabellen	69
5.2	Elektronenanregungsspektren	71
5.3	NMR-Spektren	73
5.3.1	^{1}H-NMR-Spektren	73
5.3.2	^{19}F-NMR-Spektren	74

5.3.2.1 ^{19}F-NMR-Parameter der C_6F_5S-Verbindungen . . . 74
5.3.2.2 ^{19}F-NMR-Parameter der CF_3S- und CF_3Se-Gruppen . . . 75
5.3.3 ^{13}C-NMR-Spektren . . . 77
5.3.3.1 ^{13}C-NMR-Spektren von C_6F_5S-Verbindungen . . . 77
5.3.3.2 ^{13}C-NMR-Parameter der CF_3S-, CF_3Se- und C=S-Gruppen . . . 78
5.3.4 ^{77}Se-NMR-Spektren . . . 78
5.4 Massenspektren . . . 79
5.4.1 Massenspektren der C_6F_5S-Verbindungen . . . 79
5.4.2 Massenspektren der Äthanderivate $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$, $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ und $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ . . . 80

6 Experimenteller Teil . . . 81
6.1 Analysenmethoden . . . 81
6.2 Ausgangsverbindungen . . . 82
6.3 Beschreibung der Versuche . . . 85
ESR-Experimente . . . 85
Spin-trapping-Experimente . . . 85
Radikal-Abfangversuche mit Galvinoxyl, Koelschem Radikal und Diphenylpicrylhydrazyl . . . 86
Thermolyse von $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ . . . 86
Darstellung von $(CF_3Se)_2C{=}S$ . . . 86
Darstellung von $CF_3SeC(S)SCF_3$ . . . 87
Darstellung von $(C_6F_5S)_2C{=}S$ . . . 88
Darstellung von $C_6F_5SC(S)Cl$ . . . 90
Darstellung von $C_6F_5SC(S)SCF_3$ . . . 91
Darstellung von $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ . . . 93
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur präparative Photolyse von $R_fEC(S)E'R'_f$ (R_f, R'_f = CF_3 und/oder C_6F_5, E, E' = S und/oder Se bzw. SS . . . 94
Darstellung von $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ . . . 95
Massenspektrum von $(CF_3S)(CF_3Se)C{=}C(SCF_3)(SeCF_3)$ . . . 97
Darstellung von $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ . . . 99
Darstellung von $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$ . . . 100
Darstellung von $CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$ . . . 102
Umsetzung von $(CF_3Se)_3B$ mit Adamanton . . . 104
Allgemeine Hinweise zur Durchführung der Metallierungen . . . 104
Darstellung von $(CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$ . . . 104
Umsetzung von $(CF_3Se)_3CH$ mit Kaliumdiisopropylamid (KDA) und Jodkopplung; Bildung von N,N-Diisopropylseleno-carbamoylfluorid . . . 106
Umsetzung von $(CF_3Se)_2Hg$ mit CBr_3F . . . 107
Darstellung von $(C_6F_5S)_3CH$ . . . 108
Darstellung von $(C_6F_5S)_4C$ . . . 109
Versuche zur Darstellung von $(C_6F_5S)_3C\text{-}C(SC_6F_5)_3$ . . . 111

7 Zusammenfassung . . . 113

8 Literaturverzeichnis . . . 117

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Stabilität und Persistenz von Radikalen

Das Triphenylmethyl, mit dessen Entdeckung Gomberg[1] im Jahre 1900 die Chemie der freien Radikale begründete, ist eine in Lösung unter Sauerstoffausschluß mehrere Tage haltbare Spezies und wird daher vielfach als „stabiles Radikal" bezeichnet.

Griller und Ingold[2] weisen auf die Gefahren des laxen Gebrauches des Adjektivs „stabil" hin – so werden von vielen Autoren kohlenstoffzentrierte Radikale*, die von Verbindungen mit schwächerer C-H-Bindung als im Methan abgeleitet sind (z.B. Benzyl oder Allyl), als „stabile Radikale" klassifiziert. Und das, obwohl ihre bimolekulare Selbstreaktion wie die des Methylradikals annähernd diffusionskontrolliert ist. Sie schlagen vor, als „stabil" nur solche Radikale zu bezeichnen, die als Substanz isoliert und wie gewöhnliche Chemikalien gehandhabt werden können[4].

Radikale, die unter gleichen Bedingungen eine wesentlich größere Lebensdauer als das Methylradikal ($t_{1/2} = 10^{-3}$ sec) aufweisen, sollen als *persistent* (beständig) bezeichnet werden – im Gegensatz zum *transienten* Methylradikal. Radikale R· sollen als *stabilisiert* bezeichnet werden, wenn die R-H-Bindung des Eltermoleküls schwächer ist als die entsprechende (primäre, sekundäre oder tertiäre) C-H-Bindung eines Alkans. Ist sie stärker, spricht man von *destabilisierten* Radikalen.

Benson[3] definiert die „Stabilisierungsenergie" E_S eines Radikals als die Differenz zwischen der Stärke der entsprechenden (primären, sekundären oder tertiären) C-H-Bindung eines Alkans und der Stabilisierungsenergie des Benzyls

$$D[CH_3CH_2\text{-}H] - D[C_6H_5CH_2\text{-}H] = 54{,}4 \text{ kJ } (13 \text{ kcal/mol})$$

Die Stabilität eines Radikals ist also ein thermodynamischer Begriff, somit unabhängig von der chemischen Umgebung der betreffenden Spezies. Die Beständigkeit (Persistenz) eines Radikals ist ein kinetischer Begriff, also abhängig von der Umgebung. Schon geringe Verunreinigungen können die Lebensdauer eines Radikals drastisch verringern. Jedoch kann unter genau spezifizierten Bedingungen die Geschwindigkeitskonstante für den bi- oder unimolekularen Zerfallsprozeß bzw., wenn diese unbekannt ist, die Halbwertszeit des Radikals als Maß für seine Persistenz dienen.

Definitionsgemäß kann die Beständigkeit des Triphenylmethyls nicht elektronischen Effekten (Mesomeriestabilisierung) zugeschrieben werden, sondern sie hat sterische Ursachen. Die Stabilisierungsenergie des transienten Cyclohexadienylradikals ist größer als die des persistenten Triphenylmethyls![2]

1968 fanden Lankamp et al.[5], daß die Dimerisierung des Triphenylmethyls nicht zum Hexaphenyläthan führt, sondern daß das sterisch weniger belastete 4-Triphenylmethyl-1-diphenylmethylen-2,5-cyclohexadien gebildet wird. Macht man eine solche Dimerisierung beispielsweise durch Perchlorierung unmöglich, so erhält man „inerte"[6], d.h. nach der hier gewählten Sprachregelung „stabile" Radikale, die überhaupt nicht mehr dimerisieren.

Durch sterische Hinderung können sogar destabilisierte Radikale persistent „gemacht" werden. So hat beispielsweise das 2,4,6-Tris-tert-butylphenyl eine Halbwertszeit (bei 25 °C und 10^{-5} M) von log ($t_{1/2}$/sec) = -2,2[7]. Der entsprechende Wert für das Methyl beträgt -4,7[166].

---

* Solche Radikale sind auch Gegenstand dieser Arbeit.

RIJKS-
UNIVERSITEIT
LEIDEN

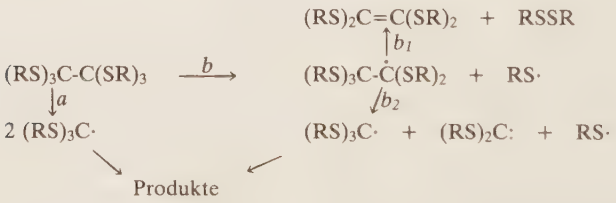
1.2 Hexakis(organylthio)äthane

Mit der Feststellung von der Nichtexistenz eines Hexaphenyläthans war die Verlockung groß, ein „echtes" hexasubstituiertes Äthan zu finden, das mit ähnlicher Leichtigkeit dissoziiert wie das Dimere des Triphenylmethyls.

Auf der Suche nach solchen Verbindungen stellten Seebach et al.[8] die ersten nicht verbrückten Hexakis(arylthio)äthane her, deren Thermolyse (ab 110 °C) gemäß (durch Kreuzungsversuche mit ^{13}C-markierten Substanzen gesichert)

$$(ArS)_3C\text{-}C(SAr)_3 \longrightarrow 2\ (ArS)_3C\cdot \longrightarrow \text{Folgeprodukte}$$

zu ESR-spektroskopisch nachweisbaren[9] Tris(arylthio)methylradikalen führte. Aufgrund fehlender Hyperfeinaufspaltung kann die relativ leichte Dissoziation des Hexakis(phenylthio)äthans – die Thermolysetemperatur (normiert für $t_{1/2} = 1$ h)[10] liegt für Äthan bei 695 °C – nicht auf Mesomeriestabilisierung zurückgeführt werden. Die Bildung der Tris(arylthio)methyle ist also durch sterische Hinderung bedingt. Dies wird auch durch den Vergleich mit den Hexakis(alkylthio)äthanen bestätigt: beim Hexakis(methylthio)äthan[8] konnte selbst bei Temperaturen über 200 °C kein paramagnetisches Produkt festgestellt werden[9,10]. Beim Äthylhomologen wird im ESR-Experiment bei 130 °C ein kurzlebiges Singulett beobachtet, das jedoch nicht zugeordnet werden kann[11]. Beim Hexakis(isopropylthio)äthan beobachtet man das Tris(isopropylthio)methylradikal[12]. Einführung der sperrigen Cyclohexylgruppe führt im Hexakis(cyclohexylthio)äthan zu einer stark herabgesetzten Dissoziationstemperatur (80 °C) und zur Beobachtung eines ESR-Signals. Für die radikalische Dissoziation von Hexakis(organylthio)äthanen sind die im folgenden Schema[12] gezeigten Möglichkeiten denkbar:



Schema 1

Für das Hexakis(methylthio)äthan konnte der Reaktionsweg (b)/(b_1) nachgewiesen werden[11,12].

Die analoge perfluorierte Verbindung, das Hexakis(trifluormethylthio)äthan, das von Haas und Schlosser[13] erstmals dargestellt wurde, verhält sich ganz anders: schon bei Raumtemperatur liegen – ESR-spekktroskopisch nachgewiesen – relativ große Anteile von Tris(trifluormethylthio)methyl-Radikalen vor, die mit ihren Dimeren in einem reversiblen Gleichgewicht stehen:

$$(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\ (CF_3S)_3C\cdot$$

$K = k_1/k_{-1} = (7{,}5 \pm 2{,}5) \cdot 10^{-10}$ M; $k_1 \sim 10^{-5}\ s^{-1}$ bei RT[13b]

Die Dissoziationsenergie wurde zu 13,7 kcal/mol bestimmt[13b]. Aufgrund des relativ geringen van-der-Waals-Radius der CF_3-Gruppe (1,8 Å gegenüber 7 Å vom o-H zum o'-H der Phenylgruppe)[8] kann diese leichte Dissoziation – Hexakis(phenylthio)äthan dissoziiert erst bei 110 °C – nicht allein sterischen Gründen zugerechnet werden. Beim Tris(trifluormethylthio)methyl handelt es sich offenbar um ein stabilisiertes persistentes Radikal.

1.3 Aufgabenstellung

Ein eindrucksvolles Beispiel für die Persistenz eines CF_3S-substituierten Methylradikals ist auch das von Ingold[14] untersuchte Di-tert-butyltrifluormethylthiomethyl:

$$(Me_3C)_2\dot{C}\text{-}SCF_3 \quad : \quad t_{1/2}^{25\,°C} \quad = \quad 10^4 \text{ sec}$$

$$\text{vgl. } (Me_3C)_2\dot{C}\text{-}SCH_3 \quad : \quad t_{1/2}^{25\,°C} \quad = \quad 1 \text{ sec}$$

d.h. Ersatz der CH_3-Gruppe durch die CF_3-Gruppe erhöht die Lebensdauer des Radikals um mehr als 4 Zehnerpotenzen!

Bei der Verwendung von Di-tert-butylselenoketon als Radikalfänger wurde von Ingold [15] das erste CF_3Se-substituierte Methylradikal erzeugt:

$$(Me_3C)_2\dot{C}\text{-}SeCF_3 \quad : \quad t_{1/2}^{25\,°C} \quad = \quad 3700 \text{ sec}^{16}$$

$$\text{vgl. } (Me_3C)_2\dot{C}\text{-}SeCH_3 \quad : \quad t_{1/2}^{25\,°C} \quad = \quad 3 \text{ sec}^{16}$$

Auch die CF_3Se-Gruppe führt also zu einer stark erhöhten Radikalpersistenz.

Falls die leichte Homolyse des Hexakis(trifluormethylthio)äthans (Dissoziationsenergie = 57,3 kJ/mol (13,7 kcal/mol))[13b] sterisch bedingt ist, sollte eine Substitution des Schwefels durch Selen zu einer noch leichteren Spaltung der C-C-Bindung führen. Aber selbst wenn dies nicht der Fall ist – wie der Vergleich mit dem Hexakis(phenylthio)äthan (vgl. Abschn. 1.2) nahelegt – kann man erwarten, daß bei der Thermolyse von Selenohomologen des Hexakis(trifluormethylthio)äthans persistente Radikale auftreten. In der vorliegenden Arbeit sollte daher versucht werden, hexasubstituierte Äthanderivate mit CF_3Se-Substituenten darzustellen, um ihr thermisches Verhalten studieren zu können.

Auch im Falle der Triarylmethylradikale wirkt die Perfluorierung radikal-stabilisierend bzw. lebensdauer-erhöhend. So konnte von Trapp et al.[17] gezeigt werden, daß das Tris(pentafluorphenyl)methyl – im Gegensatz zum Triphenylmethyl – auch im festen Zustand existiert. Das perfluorierte Analogon des von Seebach et al.[18] untersuchten Tris(phenylthio)methyl-Radikals war bisher noch unbekannt, so daß es reizvoll schien, ein solches Radikal zu erzeugen, um zu sehen, ob auch hier durch die Perfluorierung eine Erhöhung der Persistenz erreicht wird.

2 Darstellung und Untersuchung der Radikale

2.1 Die allgemeinen Methoden der Radikalerzeugung

Im Folgenden sollen die zur Erzeugung der in dieser Arbeit erstmals beschriebenen Radikalverbindungen angewendeten Methoden vorgestellt werden.

2.1.1 Radikalabfangmethode

Bei der Photolyse von Bis(trifluormethyl)trithiocarbonat wurde von Schlosser[13] gefunden, daß unter anderem das bereits erwähnte Hexakis(trifluormethylthio)äthan entsteht. Die Untersuchung des photochemischen Verhaltens von $(CF_3S)_2C{=}S$ in Alkanlösung[19] zeigt, daß diese Verbindung als Radikalfänger wirksam ist und gemäß folgendem Schema ein CF_3-Radikal aus dem Lösungsmittelkäfig von zerfallendem $(CF_3S)_2C{=}S$ abfängt:

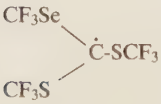
Schema 2

(Die H-Abstraktion von Lösungsmitteln findet erst oberhalb von 342 K (70 °C) in nennenswertem Umfang statt). Verallgemeinert man diese Methode, so sollten durch Photolyse von

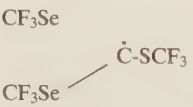
(R_f, R'_f = CF_3 und/oder C_6F_5; E, E' = S, SS und/oder Se)

zugänglich sein.

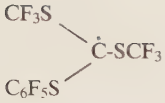
Wie später noch im einzelnen erläutert wird, gelang in der vorliegenden Arbeit mit dieser Methode die Darstellung der folgenden Radikale:



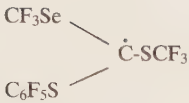
(I)



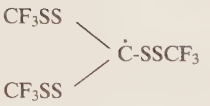
(II)



(III)



(IV)



(V)

Die Radikale (I), (II) und (III) konnten in Form ihrer Dimeren isoliert und charakterisiert werden (vgl. Abschn 4.2).

2.1.2 R_fER_f-Elimination (E = S oder Se, R_f = CF_3 oder C_6F_5)

Zur Bildung von $(R_fE)_3C$-Radikalen kommt es bei der Photolyse von tetrasubstituierten Methanen des Typs $(R_fE)_4C$. Strahlt man Licht geeigneter Wellenlänge in die Absorptionsbande der betreffenden Verbindung ein, so wird ein R_fE-Radikal abgespalten, das mit einem weiteren R_fE-Radikal rekombiniert oder mit einem $(R_fE)_4C$-Molekül unter R_fER_f-Abspaltung reagiert. Das entstehende $(R_fE)_3C$-Radikal kann ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Mit dieser Methode gelingt die Darstellung von

$(CF_3S)_3C\cdot$ $(CF_3Se)_3C\cdot$ $(C_6F_5S)_3C\cdot$

Diese Methode ist übrigens nicht nur zur Erzeugung von kohlenstoffzentrierten Radikalen anwendbar. So gelingt durch Photolyse von $(CF_3S)_3N$ die Erzeugung von $(CF_3S)_2N$-Radikalen[20].

2.1.3 Di(tert-butyl)peroxid-Methode

Di(tert-butyl)peroxid, $(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3$, läßt sich mit dem ungefilterten Licht einer Quecksilberdampflampe in hoher Quantenausbeute spalten[21,22] gemäß

$$(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow 2\,(CH_3)_3CO\cdot$$

Der Zerfall der tert-Butyloxylradikale

$$(CH_3)_3CO\cdot \longrightarrow CH_3C(O)CH_3 + CH_3^{\cdot}$$

konkurriert bei Anwesenheit eines geeigneten Substrats mit der H-Abstraktion[23]:

$$(CH_3)_3CO\cdot + R\text{-}H \longrightarrow (CH_3)_3COH + R\cdot$$

In vielen Fällen gelingt es auf diese Weise, bei nicht allzu hoher R-H-Bindungsenergie und geeigneter Wahl der Konzentration der Reaktionspartner, eine zur ESR-spektroskopischen Beobachtung

ausreichende stationäre Konzentration von R· zu erreichen. So sind von Schlosser[24] mit dieser Methode die Radikale $(CF_3S)_3C\cdot$, $(CF_3S)_2\dot{C}H$, $CF_3S\dot{C}H_2$, $(CF_3S)_3Si\cdot$, $(CF_3S)_2N\cdot$ und $CF_3S\dot{N}H$ dargestellt worden.

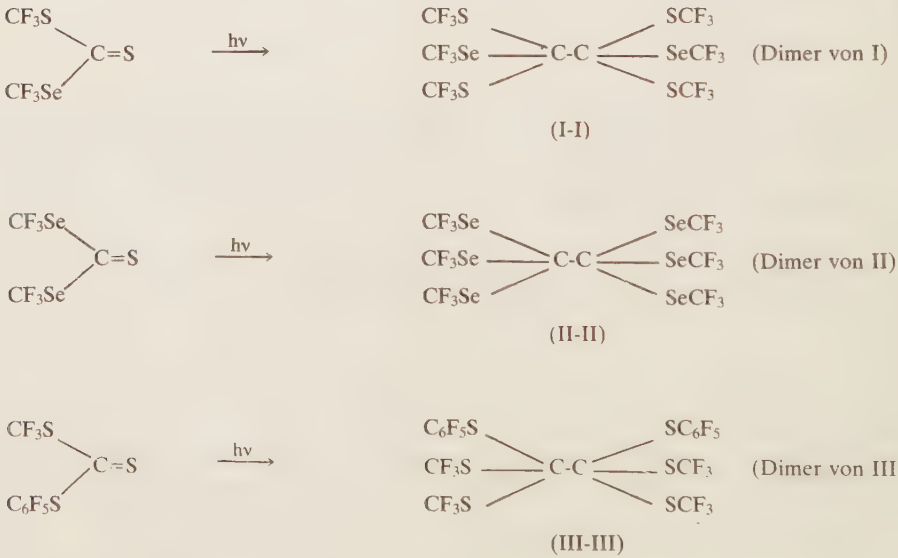
In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Radikale $(CF_3Se)_3C\cdot$ und $(C_6F_5S)_3C\cdot$ mit dieser Methode zu erzeugen. Trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen blieben diese Experimente erfolglos.

Im Falle des $(C_6F_5S)_3C\cdot$ dürfte der Grund für den Mißerfolg in der großen sterischen Hinderung durch die drei Pentafluorphenylthio-Gruppen liegen.

Beim $(CF_3Se)_3C\cdot$ könnte der sterische Effekt auch eine Rolle spielen. Hinzu kommt jedoch die enorm herabgesetzte Nachweisempfindlichkeit durch die starke Linienverbreiterung (vgl. Tab. 3 und Abschn. 2.2.4), so daß es denkbar erscheint, daß zwar $(CF_3Se)_3C$-Radikale gebildet werden, ihre Persistenz aber nicht ausreicht, um die zum ESR-Nachweis erforderliche Konzentration zu erreichen.

2.1.4 Thermische Dissoziation hexasubstituierter Äthanderivate

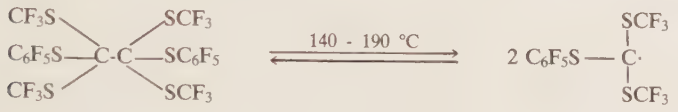
Wie bereits im Abschn. 2.1.1 erwähnt, wurden durch die Photolyse der entsprechenden $(R_fE')(R'_fE)C{=}S$ die folgenden Äthanderivate dargestellt:



Die Konstitution ist durch die spektroskopischen Daten gesichert.

Über die Versuche, weitere Äthanderivate, insbesondere das $(C_6F_5S)_3C\text{-}C(SC_6F_5)_3$ und das $(CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3$, mit verschiedenen Methoden darzustellen, wird im Abschn. 4 berichtet. Bei

der Thermolyse dieser Verbindungen wurde nur im Falle des 1,1,2,2-Tetrakis(trifluormethylthio)-1,2-bis(pentafluorphenylthio)-äthans (Dimer III) eine Homolyse der C-C-Bindung gemäß



ESR-spektroskopisch nachgewiesen (vgl. Abschn. 2.2.9). Über die Thermolyse der Dimeren von (I) und (II) wird in einem gesonderten Abschnitt berichtet, da sie schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen abläuft und nicht über die Spaltung der C-C-Bindung.

2.2 Darstellung und ESR-Spektren der einzelnen Radikalverbindungen

Bevor in den folgenden Abschnitten die Darstellung der Radikalverbindungen ausführlich behandelt wird, soll die folgende Tabelle einen Überblick vermitteln.

Tabelle 1: Übersicht der dargestellten neuen Radikalverbindungen

Radikal	Darstellungs-methode	Hyperfeinkopplungskonstante [G]	ΔH_{pp} [G]	g-Faktor
$(CF_3S)_2\dot{C}\text{-}SeCF_3$	A	2,8	1,0	2,00535
$(CF_3Se)_2\dot{C}\text{-}SCF_3$	A	3,0	1,4	2,00524
$(CF_3Se)_3C\cdot$	B	3	1,8	2,00402
$(CF_3Se)(CF_3S)\dot{C}\text{-}SC_6F_5$	A	nicht aufgelöst	1,1	2,00453
$(CF_3SS)_3C\cdot$	A, D	2,25	0,22	2,00413
$(C_6F_5S)_3C\cdot$	B, B'	2,09 [$a(F_p)$] 0,55 [$a(F_o)$] 0,32 [$a(F_m)$]	0,08 (B) 0,15 (B')	2,00465
$(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\cdot$	A, C	3,0 [a(F,6F)] 1,5 [$a(F_o)$] 0,3 [$a(F_p)$, $a(F_o)$]	0,12	2,00484

Erläuterungen: A: Radikalabfangmethode, d.h. die Photolyse des entsprechenden $R_fEC(S)M'R'_f$

B: R_fEER_f-Elimination, d.h. Photolyse des entsprechenden $(R_fE)_4C$

B': R_fEER_f-Elimination, d.h. Thermolyse des entsprechenden $(R_fE)_4C$

C: Thermische Dissoziation des dimeren Äthanderivats

D: Photolyse von $(CF_3SS)_3CCl$

ΔH_{pp}: Abstand der Maxima der 1. Ableitung der Absorptionslinie (Linienbreite)

Mit Ausnahme von B' und C, die als Röhrchenversuche in Diphenyläther durchgeführt wurden, wurden alle hier aufgeführten Experimente im Durchfluß bei +10 °C in 10^{-3} molarer benzolischer Lösung durchgeführt.

2.2.1 Durchflußphotolyse von $(CF_3S)_2C{=}S$ im ESR-Gerät

Von Schlosser[19] wurde gefunden, daß bei der Photolyse von $(CF_3S)_2C{=}S$ in Alkan-Lösung ESR-spektroskopisch das $(CF_3S)_3C$-Radikal nachzuweisen ist. Überträgt man dieses Ergebnis auf weitere Perfluororganyltrithio- bzw. partiell seleno-substituierte Carbonate, so sollte man zu den entsprechenden Radikalen gelangen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Thio/seleno-carbonate photolysiert:

$CF_3SeC(S)SCF_3$	$(CF_3Se)_2C{=}S$
$C_6F_5SC(S)SCF_3$	$C_6F_5SC(S)SeCF_3$
$(C_6F_5S)_2C{=}S$	$(CF_3SS)_2C{=}S$

Mit Ausnahme des $(CF_3Se)_2C{=}S$[25] und des $(CF_3SS)_2C{=}S$[26] sind diese Verbindungen neu. Über die Darstellung wird in Abschn. 4.1 berichtet. Das $(CF_3Se)_2C{=}Se$[27], ein möglicher Ausgangsstoff zur Darstellung des $(CF_3Se)_3C$-Radikals, stand für meine Untersuchung nicht zur Verfügung[28].

Vorversuche zeigten, daß die Bestrahlung der oben aufgeführten Substanzen in abgeschmolzenen Quarzröhrchen mit Ausnahme des $C_6F_5SC(S)SCF_3$ nicht zum ESR-Nachweis von Radikalen geeignet ist.

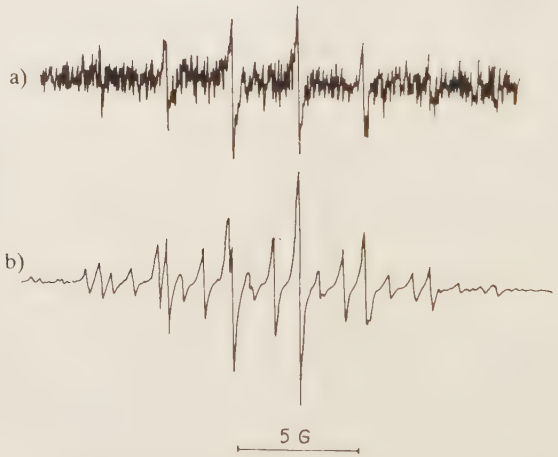


Abb. 1: a) ESR-Spektrum einer 10^{-3} molaren Lösung von $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ in Benzol bei +10 °C
b) ESR-Spektrum bei der Durchflußphotolyse einer 10^{-3} molaren Lösung von $(CF_3S)_2C{=}S$ in Benzol bei +10 °C

Bei Verwendung einer Durchflußküvette, durch die eine etwa 10^{-3}-molare benzolische Lösung der betreffenden Verbindung strömt, die vorher durch einen Argonstrom von Sauerstoff befreit worden ist, ist auch die Beobachtung von relativ kurzlebigen Radikalen möglich. Um die Brauchbarkeit dieser Methode zu testen, wurde zunächst das gut untersuchte[24,19] $(CF_3S)_2C{=}S$ im Durchfluß bestrahlt. Überraschenderweise treten neben dem bekannten und erwarteten Signal des $(CF_3S)_3C\cdot$ noch eine Reihe weiterer Signale auf. Um in diesem Spektrum (siehe Abb. 1) das Signal des $(CF_3S)_3C\cdot$ sicher zu identifizieren, wurde zunächst eine Lösung des $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ in Benzol ohne Bestrahlung vermessen, die ja bekanntlich[13] nur dieses Radikal als ESR-spektroskopisch nachweisbare Spezies liefert. Beim Zusatz von $(CF_3S)_2C{=}S$ zu dieser Lösung beobachtet man keine Veränderung des ESR-Spektrums. Das bei der Photolyse des Gemisches aufgezeichnete ESR-Spektrum ist identisch mit dem von reinem $(CF_3S)_2C{=}S$ in benzolischer Lösung.

Photolysiert man eine reine Lösung von $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$, so beobachtet man nur das Verschwinden von $(CF_3S)_3C\cdot$, ohne daß ein neues Signal auftritt. Ein Radikal, das bei der Photolyse von $(CF_3S)_2C{=}S$ entstehen könnte, wäre das Addukt eines $(CF_3S)_3C$-Radikals mit der Ausgangsstubstanz:

$$(CF_3S)_2C{=}S \;\cdot\; + \quad (CF_3S)_3C\cdot \quad \overset{?}{\rightleftharpoons} \quad (CF_3S)_2\dot{C}\text{-}S\text{-}C(SCF_3)_3$$

Um ein solches Radikal zu identifizieren, wurde das thermische Verhalten eines Gemisches von $(CF_3S)_2C{=}S$ und $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ untersucht.

Bei diesen Versuchen in abgeschmolzenen Röhrchen mit Mesitylen als Lösungsmittel wurde bei Temperaturen bis 100 °C nur das $(CF_3S)_3C$-Radikal nachgewiesen. Die stationäre Konzentration dieser Spezies war so hoch, daß die ^{13}C-Satelliten in der natürlichen Isotopenverteilung zu sehen waren (vgl. Lit. 13b). Es ist also nicht gelungen, die Natur der neben dem $(CF_3S)_3C\cdot$ aufgetreten radikalischen Spezies zu identifizieren.

Aufgrund dieses Ergebnisses ist bei dem ESR-Nachweis von $(R_fE')(R'_fE)\dot{C}\text{-}SR_f$ nach der Radikalabfangmethode (vgl. Abschn. 2.1.1) besondere Vorsicht walten zu lassen, denn es muß mit dem Auftreten eines Radikalgemisches gerechnet werden.

2.2.2 Bis(trifluormethylthio)trifluormethylselenomethyl, $CF_3Se\dot{C}(SCF_3)_2$

Bei der Durchflußphotolyse von $CF_3SeC(S)SCF_3$ wurde das folgende ESR-Spektrum beobachtet:

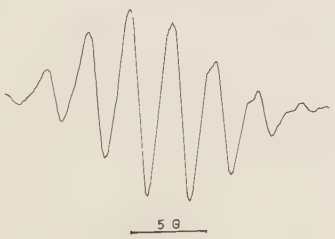


Abb. 2: ESR-Spektrum bei der Durchflußphotolyse von $CF_3SeC(S)SCF_3$ in Benzol bei +10 °C: $CF_3Se\dot{C}(SCF_3)_2$

Auffällig ist zunächst die große Linienbreite ΔH_{pp} (vgl. Lit. 29, S. 35,36) des Signals von ca. 1,0 G, gegenüber 0,3 G beim $(CF_3S)_3C\cdot$, sowie die Tatsache, daß die Hyperfeinkopplungskonstante von 2.8 ± 0,1 G im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der für das $(CF_3S)_3C\cdot$ (a = 2,88 G[13b]) übereinstimmt.

Um die Möglichkeit auszuschließen, daß es sich bei dem beobachteten Radikal um das $(CF_3S)_3C\cdot$, das aufgrund von Verunreinigungen der Ausgangssubstanz und/oder Austauschreaktionen entstanden sein könnte, handelt, reicht der Verweis auf die Linienbreite nicht aus. Es wäre nämlich denkbar, daß bei der Photolyse eine Spezies gebildet wird, deren Wechselwirkung mit dem $(CF_3S)_3C$-Radikal zu einer Linienverbreiterung führt[29]. So bewirkt z.B. die Anwesenheit von Sauerstoff eine Linienverbreiterung beim $N(SCF_3)_2$-Radikal[20]. Der Vergleich der g-Faktoren ist dagegen aufschlußreich: Für das in Abb. 2 gezeigte ESR-Spektrum wurde ein g-Faktor von 2,00535 bestimmt. Dieser unterscheidet sich signifikant von g = 2,00418[13b] für das $(CF_3S)_3C$-Radikal.

Die beobachtete Linienverbreiterung kann auf die Gegenwart eines Selen-Atoms in dem Radikal zurückgeführt werden. Eine Reihe der wenigen bisher bekannten Organoselen-Radikale[30] zeigt ebenfalls auffällige Linienverbreiterungseffekte. Auch die anderen in dieser Arbeit beschriebenen selenhaltigen Radikale – $(CF_3Se)_2\dot{C}\text{-}SCF_3$, $(CF_3Se)_3C\cdot$ und $(CF_3Se)(CF_3S)\dot{C}\text{-}SC_6F_5$ – zeichnen sich durch ungewöhnlich breite Linien aus. Mögliche Ursachen für diesen Linienverbreiterungseffekt werden in Abschn. 2.2.6 diskutiert.

Die Hyperfeinaufspaltung des beobachteten Signals weist auf eine weitgehende Äquivalenz der CF_3Se- und CF_3S-Gruppen hin: Man beobachtet 8 Linien, deren Intensitätsverhältnisse etwa mit denen übereinstimmen, die für ein Dezett erwartet werden. Die äußersten Linien sind wegen der großen Linienbreite nicht aus dem Grundrauschen auflösbar. Im Hochfeldteil des Spektrums beobachtet man das Auftreten einer Schulter. Ob dieses Phänomen auf die Anwesenheit eines zweiten Radikals zurückzuführen ist, konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Versuche, das $CF_3SeC(SCF_3)_2$-Radikal durch Thermolyse seines Dimeren, das bei der präperativen Photolyse von $CF_3SeC(S)SCF_3$ isoliert werden kann, ESR-spektroskopisch nachzuweisen, waren nicht erfolgreich.

2.2.3 Bis(trifluormethylseleno)trifluormethylthiomethyl, $(CF_3Se)_2\dot{C}SCF_3$

Bei der Durchflußphotolyse von $(CF_3Se)_2C{=}S$ wurde das folgende ESR-Spektrum erhalten:

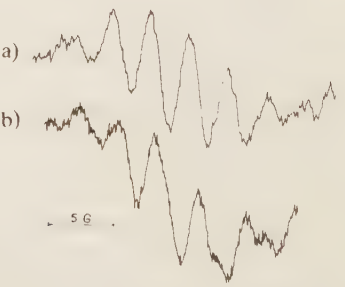


Abb. 3: ESR-Spektrum bei der Photolyse von $(CF_3Se)_2C{=}S$

Das in Abb. 3a) gezeigte Spektrum ist unter den gleichen Bedingungen wie im vorigen Abschnitt für das $CF_3SeC(S)SCF_3$ erhalten worden: 10^{-3} molare benzolische Lösung, +10 °C, maximale Durchflußgeschwindigkeit (≈ 15 ml/min.). In Hexan bei -10 °C und einer Durchflußgeschwindigkeit von 10 ml/min erhält man das in Abb. 3b) dargestellte ESR-Spektrum. Die Linienbreite des Signals beträgt ΔH_{pp} = 1,4 G ± 0,1 G; der g-Faktor von 2,00524 unterscheidet sich nur wenig von dem Wert für das $CF_3SeC(SCF_3)_2$-Radikal. Die Hyperfeinkopplungskonstante – unter den Aufnahmebedingungen sind die Fluoratome der CF_3Se- und der CF_3S-Gruppe nicht unterschieden – läßt sich wegen der Linienbreite und der geringen Intensität des Signals (um eine mit der $CF_3SeC(SCF_3)_2$-Radikal vergleichbare Signalhöhe zu erhalten, muß die Verstärkung um den Faktor 6 erhöht werden) nicht genau bestimmen, beträgt aber etwa 3,0 G und ist somit geringfügig größer. Um zu untersuchen, ob bei tieferen Temperaturen eine bessere Auflösung des Spektrums zu erreichen ist, wurde für weitere Durchflußphotolyseexperimente n-Hexan als Lösungsmittel verwendet. Hierbei zeigte sich zunächst die Lösungsmittelabhängigkeit der Linienbreite ΔH_{pp} und der Kopplungskonstante. Die in Hexan aufgenommenen ESR-Spektren zeichnen sich durch eine noch größere Linienbreite aus und zeigen im Hochfeldteil eine Schulterbildung, ähnlich wie bei der Photolyse von $CF_3SeC(S)SCF_3$, die bei tieferen Temperaturen noch stärker ausgeprägt ist. Wegen der schlechten – aufgrund der Linienbreite und des Signal-Rausch-Verhältnisses - Auflösung des Spektrums, die eine Interpretation stark erschwert, sind die in der folgenden Tabelle angegebenen Parameter mit einer großen Ungenauigkeit behaftet.

Tabelle 2: ESR-Daten bei der Durchflußphotolyse von $(CF_3Se)_2C{=}S$ (Modulationsamplitude 0,8 bzw. 1,0 G)

Lösungsmittel	T [°C]	ΔH_{pp} [G]	a(F) [G]
Benzol	+10	1,4 ± 0,1	2,8 ± 0,1
n-Hexan	+15	1,7 ± 0,3	3,2 ± 0,3
n-Hexan	± 0	1,7 ± 0,3	3,2 ± 0,3
n-Hexan	-10	1,6 ± 0,3	3,3 ± 0,3
n-Hexan	-25	1,8 ± 0,3	3,1 ± 0,3
n-Hexan	-40	1,7 ± 0,3	3,1 ± 0,3

Wie zu erwarten (vgl. Lit. 29, S. 458), nimmt bei abnehmender Temperatur die Signalamplitude zu. Angesichts der oben genannten Ungenauigkeit sind die Variationen der Parameter in Tabelle 2 nicht signifikant.

Versuche, das Titelradikal durch Thermolyse seines Dimeren, das bei der präparativen Photolyse von $(CF_3Se)_2C{=}S$ in 15 – 18 % Ausbeute isoliert werden kann, ESR-spektroskopisch nachzuweisen, schlugen fehl.

2.2.4 Tris(trifluormethylseleno)methyl, $(CF_3Se)_3C\cdot$

Von den möglichen Ausgangsverbindungen zur Darstellung dieses Radikals stand in der vorliegenden Arbeit nur das $(CF_3Se)_4C$[31] zur Verfügung[28]. Über die Versuche zur Darstellung von Hexakis(trifluormethylseleno)äthan wird in Abschn. 4.3 berichtet.

Während man bei der Photolyse der analogen Schwefelverbindung $(CF_3S)_4C$, im abgeschmolzenen Quarzröhrchen (LM: Benzol) schon nach wenigen Minuten das Signal des $(CF_3S)_3C\cdot$ erkennt, das auch nach Abschalten der Lampe – allerdings in um ca. 50 % verringerter Intensität – noch beobachtet wird, ist bei der Bestrahlung von $(CF_3Se)_4C$ unter den gleichen Bedingungen kein ESR-Signal zu erhalten. Als einziges fluorhaltiges Produkt der Photolyse ist Bis(trifluormethyl)diselan nachzuweisen. Um eine Spaltung der S-C- bzw. Se-C-Bindung zu erreichen, führt man die Photolyse in Gegenwart von Hexa-n-butyldizinn durch (vgl. Lit. 32):

$$(n\text{-}Bu_3Sn)_2 \longrightarrow 2\ n\text{-}Bu_3Sn\cdot$$

$$n\text{-}Bu_3Sn\cdot + RER' \longrightarrow n\text{-}Bu_3SnER' + R\cdot$$

(E = S oder Se; R = Alkyl)

Überträgt man diese Gleichung auf das hier vorliegende Problem, so ergibt sich:

$$n\text{-}Bu_3Sn\cdot + (CF_3E)_3C\text{-}ECF_3 \longrightarrow n\text{-}Bu_3SnECF_3 + (CF_3E)_3C\cdot$$

Für E = S erhält man beim Bestrahlen im abgeschmolzenen Quarzröhrchen schon nach wenigen Sekunden das rasch anwachsende ESR-Signal des $(CF_3S)_3C\cdot$. Die Bildung des Radikals erfolgt nicht nur schneller als in Abwesenheit von $Bu_3SnSnBu_3$, sondern es wird auch eine wesentlich höhere (Faktor 2) stationäre Konzentration erreicht. Obwohl also mit Tributylzinnradikalen die Chancen zur Beobachtung eines $(CF_3Se)_3C$-Radikals besser sind, konnte auch bei der Photolyse von $(CF_3Se)_4C$ in Gegenwart von $Bu_3SnSnBu_3$ kein ESR-Signal beobachtet werden. Die Existenz von $(CF_3Se)_3C\cdot$ muß jedoch postuliert werden, um die Reaktion von $(CF_3Se)_4C$ mit Tributylzinnhydrid zu erklären:

Setzt man $(CF_3S)_4C$ bzw. $(CF_3Se)_4C$ mit Bu_3SnH um und untersucht die Reaktion ^{19}F-NMR-spektroskopisch, beobachtet man die Bildung von $(CF_3S)_3CH$ bzw. $(CF_3Se)_3CH$:

$$(CF_3E)_4C + Bu_3SnH \longrightarrow (CF_3E)_3CH + [Bu_3SnECF_3]$$

Die Identität der Methanderivate wurde durch authentische Vergleichssubstanzen[31,32] gesichert.

Die Reduktion durch Tributylzinnhydrid verläuft über einen radikalischen Mechanismus[34], der im vorliegenden Fall folgendermaßen zu formulieren ist:

$$Bu_3SnH + R\cdot \longrightarrow Bu_3Sn\cdot + RH \qquad \text{(Start)}$$

$$Bu_3Sn\cdot + (CF_3E)_3C\text{-}ECF_3 \longrightarrow Bu_3SnECF_3 + (CF_3E)_3C\cdot \qquad \text{(Kette)}$$

$$(CF_3E)_3C\cdot + Bu_3SnH \longrightarrow (CF_3E)_3CH + Bu_3Sn\cdot$$

Verbindungen des Typs $(Alkyl)_3SnECF_3$ sind bisher nicht bekannt geworden. Für E = S wurde im ^{19}F-NMR-Spektrum kein Hinweis für eine derartige Verbindung gefunden, die wahrschein-

lich unter Abspaltung von $CF_2C{=}S$ und Bu_3SnF-Bildung abreagiert. Die Reaktion wurde jedoch nicht näher untersucht, da nicht Thema dieser Arbeit. Für E = Se wurde neben $(CF_3Se)_3CH$ auch das $CF_3SeSeCF_3$ ^{19}F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen, sowie eine weitere Substanz mit einer chemischen Verschiebung von 18,2 ppm (gegen CCl_3F), bei der es sich um $Bu_3Sn\text{-}SeCF_3$ handeln könnte.

Die Reaktion verläuft so schnell, daß auch für E = S keine Radikale ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden können. Offenbar ist die stationäre Konzentration der Radikale unter der Nachweisgrenze.

Eine weitere prinzipielle Möglichkeit zum Nachweis des $(CF_3Se)_3C$-Radikals wäre eine Abfangreaktion mit einem „spin-trap"[35]. Die Ergebnisse dieser Versuche mit Phenyltert-butylnitron und 2-Methyl-2-nitrosopropan werden in Abschn. 2.3 behandelt.

Die direkte ESR-spektroskopische Beobachtung des mutmaßlichen Tris(trifluormethylseleno)-methyls gelingt schließlich bei der Durchflußphotolyse von $(CF_3Se)_4C$ mit der SP 1000-Lampe: Abb. 4. Aufgrund der hohen Linienbreite von ca. 1,8 G und des relativ ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses läßt sich die Kopplungskonstante nur recht ungenau ermitteln. Sie ist mit ca. 3 G innerhalb der Fehlergrenze gleich der im $(CF_3Se)_2\dot{C}\text{-}SCF_3$ beobachteten Aufspaltung.

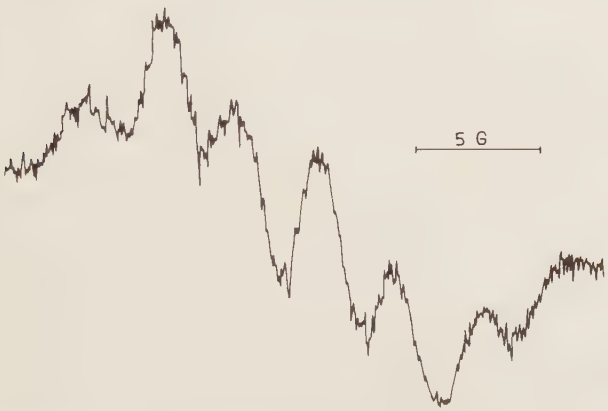


Abb. 4: ESR-Spektrum bei der Durchflußphotolyse von $(CF_3Se)_4C$

Die Tatsache, daß Verbindungen des Typ $(RS)_4C$ (R = Alkyl[24], Aryl[18] und R = CF_3, C_6F_5[d.A.]) bei Photolyse oder Thermolyse ein $(R_3S)_3C$-Radikal liefern, stützt die Zuordnung des ESR-Spektrums der Abb. 4 zum $(CF_3Se)_3C\cdot$.

2.2.5 Trifluormethylseleno-trifluormethylthio-pentafluorphenylthio-methyl, $(CF_3Se)(CF_3S)(C_6F_5S)C\cdot$

Bei der Durchflußphotolyse von $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ beobachtet man ebenfalls ein Radikal, dessen Linienbreite mit 1,1 G recht gut mit dem Wert für das $CF_3SeC(SCF_3)_2$-Radikal (ΔH_{pp} = 1,0 G, siehe

Abschn. 2.2.2) übereinstimmt. Führt man eine präparative Photolyse von $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ durch, gelingt es jedoch nicht, das Dimere des mutmaßlichen $C_6F_5SC(SCF_3)SeCF_3$-Radikals – das man ESR-spektroskopisch beobachtet – zu isolieren. Offenbar ist der irreversible Zerfall des Radikals schneller als seine Dimerisierung, die durch das voluminöse Se-Atom nicht gerade begünstigt wird.

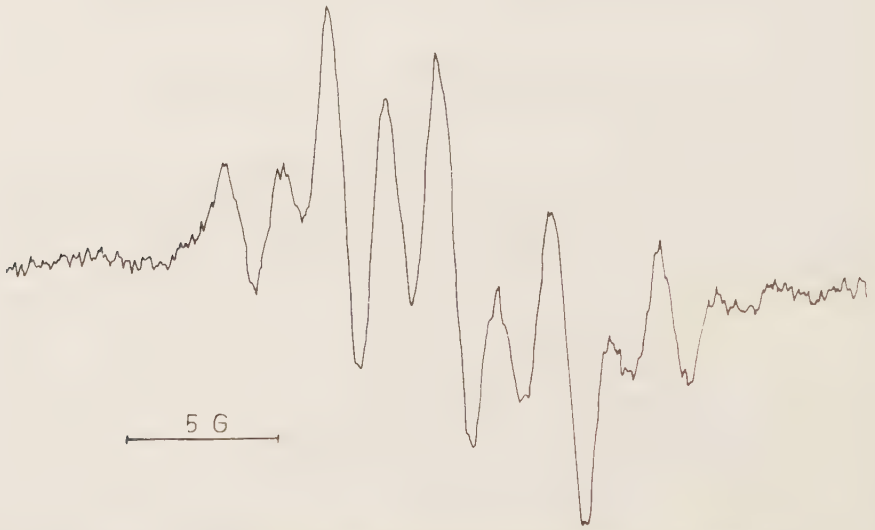


Abb. 5: ESR-Spektrum bei der Durchflußphotolyse von $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ (10^{-3} M in C_6H_6, +7 °C)

Eine Interpretation der Hyperfeinaufspaltung ist in diesem Fall äußerst problematisch:

Für das $(CF_3Se)(CF_3S)(C_6F_5S)C\cdot$ sind theoretisch $4 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 3 = 288$ Linien zu erwarten (Quartett von Quartetts von Dubletts von Tripletts von Tripletts).

Der Vergleich der Hyperfeinaufspaltung beim $(CF_3S)_2\dot{C}SC_6F_5$ und $(C_6F_5S)_3C\cdot$ (siehe Tabelle 1) zeigt, daß die Kopplungskonstanten der aromatischen Fluoratome stark varrieren. Strichkonstruktionen zeigen, daß im vorliegenden Fall keine der beiden Parametersätze mit dem beobachteten ESR-Spektrum vereinbar sind. Der g-Faktor des Radikals wurde zu 2,00453 bestimmt.

Führt man die Photolyse von $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ bei tiefen Temperaturen in Hexan durch, so beobachtet man im mittleren Teil des Spektrums eine mit abnehmender Temperatur zunehmende Auflösung des Spektrums, während an den Rändern des Spektrums unverändert breite Linien zu beobachten sind. Eine gründliche Untersuchung dieses interessanten Effekts war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. (Eine Übersicht der Ursachen für Variationen der Linienbreite innerhalb eines ESR-Spektrums findet sich in Lit. 29, S. 204-214). Aus den oben genannten Gründen war es nicht möglich, aus der beobachteten Hyperfeinaufspaltung auf die Struktur des Radikals zu schließen. Die Durchführung einer Computersimulation erschien nicht sinnvoll, da aus den beobachteten Spektren kaum brauchbare Hyperfeinkopplungskonstanten ermittelt werden konnten.

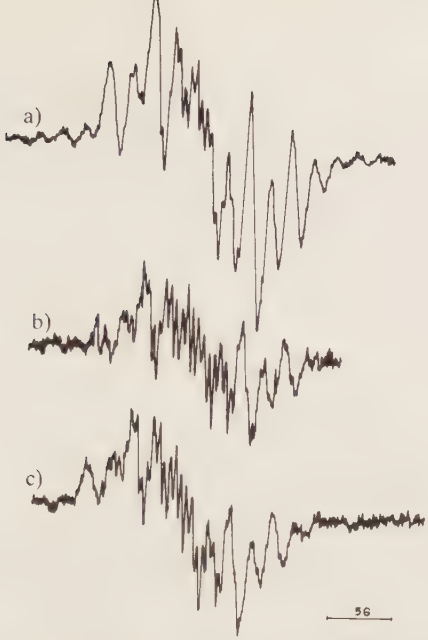


Abb. 6: Durchflußphotolyse von $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ in Hexan (10^{-3} M)bei tieferen Temperaturen; (*a:* -40 °C, Verst. 3200; *b:* -50 °C, Verst. 5000; *c:* -60 °C, Verst. 5000; Modulationsamplitude = 0,4 G)

Außerdem kann die Anwesenheit eines oder mehrerer anderer Radikale (vgl. Abschn. 2.2.1 über die Durchflußphotolyse von $(CF_3S)_2C=S$) nicht völlig ausgeschlossen werden, obwohl aufgrund der relativ guten Symmetrie der Spektren, ein störender Einfluß dieser Art unwahrscheinlich ist. In Analogie zu den Ergebnissen bei der ESR-Photolyse von $(CF_3Se)_2C=S$, $CF_3SC(S)SeCF_3$ und $CF_3SC(S)SC_6F_5$ werden die beobachteten Spektren dem $(CF_3Se)(CF_3S)(C_6F_5S)C\cdot$ zugeordnet.

2.2.6 Linienverbreiterung in den trifluormethylseleno-substituierten Methylradikalen

In der folgenden Tabelle sind die ESR-Daten der in dieser Arbeit erstmals beschriebenen trifluormethylselenosubstituierten Methylradikale zusammengefaßt:

Tabelle 3: ESR-Daten von $(CF_3Se)_n(CF_3S)_{3-n}C\cdot$

	a(F) [G]	ΔH_{pp} [G]	g-Faktor	Literatur
n = 0	2,88	0,35	2,00418	13
n = 1	2,8	1,0 ± 0,1	2,00535	d. A.
n = 2	3	1,4 ± 0,1	2,00524	d. A.
n = 3	3	1,8 ± 0,2	2,0040	d. A.
$(CF_3Se)(CF_3S)\dot{C}\text{-}SC_6F_5$	Multiplett	1,1 ± 0,1	2,00453	d. A.

Auffällig ist die Zunahme der Linienbreite mit steigendem Selengehalt des Radikals. Gleichzeitig beobachtet man nicht einen Anstieg des g-Faktors, sondern eine – wenn auch relativ geringfügige – Senkung dieses Wertes. Scaiano und Ingold (vgl. Lit. 16, S. 2082) diskutieren als Ursache für die nicht gelungene Beobachtung von sterisch ungehinderten Alkyl-selenoalkyl-Radikalen eine Linienverbreiterung aufgrund von Spin-Rotations- und Spin-Bahn-Wechselwirkungen. *Spin-Rotations-Wechselwirkung* ist bedeutend bei einer großen isotropen Verschiebung des g-Wertes, gemäß der folgenden Proportonalitätsbeziehung[36]:

$$\Delta H_{pp} \sim \frac{(g - 2{,}0023)^2 \cdot T}{a^3 \cdot \eta},$$

wobei T die absolute Temperatur, a der Durchmesser des Radikals, und η die Viskosität der Lösung ist. Das heißt, bei tieferer Temperatur, viskoserem Lösungsmittel und voluminöserem Radikal verringert sich die Linienbreite und das Radikal ist leichter zu entdecken.

Mit Hilfe dieses Spin-Rotations-Mechanismus lassen sich die verschiedenen Linienbreiten in einer Reihe von selenhaltigen aromatischen Radikalen erklären[36g].

Wie aus den in Tabelle 3 zusammengefaßten Werten hervorgeht, kann dieser Mechanismus nicht für die hier beobachtete Linienverbreiterung verantwortlich gemacht werden, denn die g-Faktoren zeigen eine relativ geringe Variation und wegen des größeren Durchmessers sollte das $(CF_3Se)_3C\cdot$ sogar eine geringere Linienbreite als das $(CF_3S)_3C$-Radikal aufweisen.

Der zweite in Betracht kommende Mechanismus für die Linienverbreiterung ist die *Spin-Bahn-Wechselwirkung*: Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem einsamen Elektronenpaar des Selens verursacht ein großes Ausmaß Anisotropie im g-Tensor. Das führt zu Radikalen mit kurzer Relaxationszeit. Aufgrund der Unschärferelation „verschmieren" die Energieniveaus und man beobachtet breite ESR-Linien[37,16]. Für die Linienbreite gilt nach diesem Mechanismus[36b,16] $\Delta H_{pp} \sim \eta/T$, d.h. bei tieferer Temperatur ist das Radikal schwieriger zu entdecken.

Aus der Tatsache, daß für die hier untersuchten CF_3Se-haltigen Methylradikale nur eine relativ geringe Verschiebung des g-Faktors beobachtet wird, muß – angesichts der großen Spin-Bahn-Kopplungskonstante für Selen (1688 cm^{-1} gegenüber 382 cm^{-1} für Schwefel und 151 cm^{-1} für Sauerstoff) – geschlossen werden, daß nur eine geringe Spindichte am Selen vorhanden ist, die jedoch wegen der hohen Spin-Bahn-Kopplungskonstante zu der beobachteten Linienverbreiterung führt. Als wahrscheinlichste Hauptursache für die beobachtete Linienbreite bei den Radikalen $(CF_3Se)_n(SCF_3)_{3-n}C\cdot$ und $(CF_3Se)(CF_3S)(C_6F_5S)C\cdot$ kann also die Spin-Bahn-Wechselwirkung angesehen werden.

2.2.7 Tris(trifluormethyldithio)methyl, $(CF_3SS)_3C\cdot$

Als mögliche Ausgangssubstanz für dieses Radikal wurde zunächst das Tris(trifluormethyldithio)chlormethan $(CF_3SS)_3CCl$[26] untersucht. Bei der ESR-Photolyse (die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einer TQ-150-Lampe durchgeführt) benzolischer Lösungen dieser Substanz im abgeschmolzenen Quarzröhrchen konnte kein Signal beobachtet werden. Auch Photolyse in Gegenwart von Hexabutyldizinn (vgl. Abschn. 2.2.4) führte nicht zum Erfolg. Erst die Durchflußphotolyse mit einer SP 1000-Lampe ermöglichte die Beobachtung eines Radikals mit einer Hyperfeinkopplungskonstante von 2,25 G – also dem Wert, der deutlich unter der Hyperfeinkopplungskonstanten des $(CF_3S)_3C$-Radikals (a_F = 2,88 G[13b]) liegt und somit für die Hyperfeinaufspaltung einer CF_3SS-Gruppe statt einer CF_3S-Gruppe durchaus vernünftig ist.

Überraschenderweise erhält man bei der Durchflußphotolyse von Bis(trifluormethyl)pentathiodiperoxycarbonat $(CF_3SS)_2C{=}S$[26] das gleiche ESR-Spektrum wie bei der Photolyse von $(CF_3SS)_3CCl$, allerdings mit größerer Intensität und somit besserem Signal-Rausch-Verhältnis. Man beobachtet also nicht das $(CF_3SS)_2\dot{C}\text{-}SCF_3$, sondern das symmetrische $(CF_3SS)_3C\cdot$, das wahrscheinlich durch Addition eines CF_3S-Radikals an das Ausgangsmolekül $(CF_3SS)_2C{=}S$ entstanden ist. Aufgrund der Ergebnisse der Spin-trapping-Experimente (vgl. Abschn. 2.3) muß angenommen werden, daß auch eine CF_3-Gruppe an den Carbonyl-Schwefel addiert werden kann:

Also ist entweder die Addition von $CF_3S\cdot$ an $(CF_3SS)_2C{=}S$ wesentlich schneller als die von $CF_3^{\cdot}$, oder das $(CF_3SS)_3C\cdot$ hat eine deutlich höhere Lebensdauer als das hypothetische $(CF_3SS)_2\dot{C}\text{-}SCF_3$, oder beide Effekte spielen eine Rolle.

Da im Rahmen dieser Arbeit keine Messungen der Lebensdauer des $(CF_3SS)_3C$-Radikals durchgeführt werden konnten, fällt es schwer, diese Spezies als transient oder persistent zu klassifizieren. Im Vergleich zum äußerst langlebigen $(CF_3S)_3C\cdot$, das ja auch in Röhrchenversuchen problemlos zu beobachten ist (vgl. Abschn. 2.2.4), neigt man eher dazu, von einem transienten Radikal zu sprechen. Bei der präparativen Photolyse von $(CF_3SS)_2C{=}S$, die unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurde wie für $(CF_3Se)_2C{=}S$, $(CF_3S)C(S)SeCF_3$ und $CF_3SC(S)SC_6F_5$ (vgl. Abschn. 4.2) konnte dementsprechend das Dimere $(CF_3SS)_3C\text{-}C(SSCF_3)_3$ nicht nachgewiesen bzw. isoliert werden.

Für das $(CF_3SS)_3C$-Radikal erwartet man im Prinzip das gleiche ESR-Spektrum wie für das $(CF_3S)_3C$-Radikal, allerdings mit kleineren Hyperfeinkopplungskonstanten. Aufgrund der Intensitätsverteilung für ein Dezett (durch 9 äquivalente F-Atome hervorgerufen) – 1 : 9 : 36 : 84 : 126 : 126 : 84 : 36 : 9 : 1 kann man die „Einser"-Linien nur bei einer hohen Radikalkonzentration beobachten. Beim ESR-Spektrum des $(CF_3SS)_3C\cdot$ (Abb. 7) findet man 8 Linien, jedoch ist es nicht symmetrisch wie eigentlich für ein Dezett zu erwarten. Die wahrscheinlichste Erklärung dieses Phänomens ist eine Anisotropie, die durch eine langsame Taumelbewegung des relativ sperrigen Radikals hervorgerufen wird und die zu einer geringfügigen Änderung der Linienbreite führt. Da die Amplitude der im

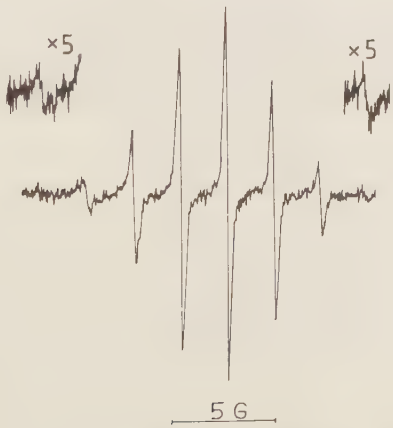


Abb. 7: ESR-Spektrum bei der Durchflußphotolyse von $(CF_3SS)_2C{=}S$ (10^{-3} M in C_6H_6, +10 °C)

ESR-Spektrum aufgezeichneten 1. Ableitung der Absorptionslinie umgekehrt proportional dem Quadrat der Linienbreite ist, führt schon eine geringe Änderung der Linienbreite zu deutlicher Änderung der Amplitude (vgl. Lit. 29, S.214 ff). Das ESR-Spektrum in Abb. 7 ist also als verzerrtes Dezett zu interpretieren, wobei die äußeren Linien im Rauschen untergehen. Der g-Faktor wurde zu 2,00413 bestimmt, liegt also sehr nahe am Wert für das $(CF_3S)_3C\cdot$[13b]. Die Linienbreite der beiden zentralen Linien beträgt 0,22 ± 0,03 G, wobei die bei tieferem Feld liegende Linie eine um etwa 0,01 G größere Breite und entsprechend reduzierte Amplitude aufweist. Gegenüber dem $(CF_3S)_3C\cdot$ mit $\Delta H_{pp} = 0{,}15$ G (eigene Messung, Lit. 13b gibt 0,35 G an) tritt also eine geringfügige Linienverbreiterung auf.

2.2.8 Tris(pentafluorphenylthio)methyl, $(C_6F_5S)_3C\cdot$

Zur Erzeugung der Titelverbindung kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage:

Es wurde versucht, mit der tert-Butylperoxid-Methode (Abschn. 2.1.3) aus dem Tris(pentafluorphenylthio)methan $(C_6F_5S)_3CH$[38] durch H-Abstraktion das gewünschte Radikal zu erzeugen. Weder im Röhrchen-Versuch, noch im Durchflußexperiment konnte ein Radikal beobachtet werden.

Photolyse von $(C_6F_5S)_2C{=}S$, das in dieser Arbeit erstmals dargestellt wurde, liefert weder im Röhrchen-Versuch noch im Durchflußexperiment ein registrierbares Radikal. Entsprechend erhält man bei der präparativen Photolyse (vgl. Abschn. 4.2) nicht das Dimere, also das Hexakis(pentafluorphenylthio)äthan, $(C_6F_5S)_3C\text{-}C(SC_6F_5)_3$. Auch alternative Versuche, das Hexakis(pentafluorphenylthio)äthan zu synthetisieren (vgl. Abschn. 4.5) führten nicht zum Erfolg, so daß die Thermolyse dieser Verbindung, die zum $(C_6F_5S)_4C$ führen sollte, nicht untersucht werden konnte.

Sowohl durch Photolyse als auch durch Thermolyse von Tetrakis(pentafluorphenylthio)methan, $(C_6F_5S)_4C$, das in dieser Arbeit erstmals beschrieben wird, gelingt die Erzeugung des $(C_6F_5S)_3$-Radikals.

Sehr gut aufgelöste ESR-Spektren erhält man bei der Durchflußphotolyse einer ca. 10^{-3} M benzolischen Lösung von $(C_6F_5S)_4C$:

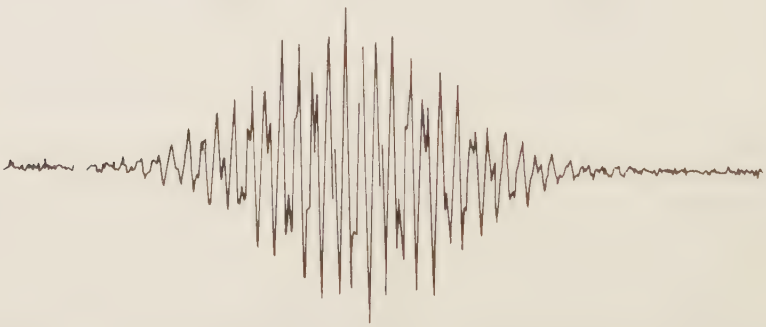


Abb. 8: ESR-Spektrum bei der Durchflußphotolyse von $(C_6F_5S)_4C$: $(C_6F_5S)_3C\cdot$

Von theoretisch 196 Linien – wenn man davon ausgeht, daß die drei C_6F_5S-Gruppen äquivalent sind, erwartet man ein Quartett von Septetts von Septetts – sind 58 Linien aufgelöst. Vergleicht man das ESR-Spektrum der Abb. 8 mit dem in der Literatur[17] abgebildeten Spektrum des $(C_6F_5S)_3C\cdot$, so ist die Ähnlichkeit der Aufspaltungsmuster augenfällig. Da die Hyperfeinkopplungskonstanten aus einem solch kompliziertem Spektrum nicht ohne weiteres abgelesen werden können, und die äußeren Linien aufgrund der Intensitätsverhältnisse (das Verhältnis der äußeren zur Zentrallinie beträgt etwa 1:1200) nicht wahrgenommen werden können (der Abstand der beiden äußersten Linien eines ESR-Spektrums ist gleich der kleinsten Hyperfeinkopplungskonstante, die in diesem auftritt (Lit. 29, S.75)), wurden zur Analyse des Spektrums die Literaturdaten[17] des analogen $(C_6F_5)_3C$-Radikals herangezogen. Zunächst wurde für das $(C_6F_5S)_3C\cdot$ aus den angegebenen Hyperfeinkopplungskonstanten die „Breite" des Spektrums zu 46,6 G berechnet (vgl. Lit. 29, S.75). Durch optischen Vergleich der beiden Spektren läßt sich abschätzen, daß für das $(C_6F_5S)_3C\cdot$ der Abstand der beiden äußersten Linien ca. 11 G betragen muß. Nimmt man an, daß die Insertion des Schwefels die relative Größe der Hyperfeinaufspaltung nicht verändert, erhält man abgeschätzte Kopplungskonstanten, indem man die Literaturwerte des $(C_6F_5S)_3C\cdot$ (vgl. Tab. 3) mit 46,6/11 = 4,2 dividiert:

a_F(para) = 1,62 G a_F(ortho) = 0,66 G a_F(meta) = 0.38 G.

Nun sucht man im experimentellen Spektrum des $(C_6F_5S)_3C\cdot$ nach Aufspaltungen in dieser Größenordnung und testet die Analyse durch eine Computersimilation.

Abb. 9: Gegenüberstellung des experimentellen (Vordergrund) und des simulierten (Hintergrund) ESR-Spektrums von $(C_6F_5S)_3C\cdot$

Die auf diese Weise erhaltenen Hyperfeinkopplungskonstanten sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 4: Hyperfeinkopplungskonstanten des $(C_6F_5S)_3C\cdot$ und des $(C_6F_5)_3C\cdot$

Position	$(C_6F_5)_3C\cdot$ [Lit. 17] [G]	$(C_6F_5S)_3C\cdot$ [G]	$a[(C_6F_5)_3C\cdot]/a[(C_6F_5S)_3C\cdot]$
para	6,80	2,09	3,25
ortho	2,76	0,55	5,02
meta	1,61	0,32	5,03

Offenbar hat die Insertion des Schwefels auf die para-Hyperfeinkopplung einen geringeren Einfluß als auf die ortho- und meta-Werte. Die Natur der C-F-Bindungen in der para-Position ist offenbar verschieden von den Bindungen in den ortho- und meta-Positionen. Diesen Schluß haben auch Trapp et al.[17] beim Vergleich des $(C_6F_5)_3C\cdot$ mit dem $(C_6H_5)_3C\cdot$ gezogen. Sie vermuten, daß eine nennenswerte π-Bindung in der C-F-Bindung nur in der para-Position auftritt.

In der folgenden Tabelle 5 sind alle in dieser Arbeit bestimmten ESR-Daten des $(C_6F_5S)_3C\cdot$ mit den entsprechenden Werten des $(C_6F_5)_3C\cdot$ und der beiden nicht fluorierten Analogen zusammengefaßt.

Tabelle 5

Radikal	a(para) [G]	a(ortho) [G]	a(meta) [G]	g-Faktor	ΔH_{pp}	Literatur
$(C_6H_5)_3C\cdot$	2,77	2,53	1,11	2,00260	0,05[a]	39,41
$(C_6H_5S)_3C\cdot$	-	-	-	2,00495	1,0[b]	40
$(C_6F_5)_3C\cdot$	6,80	2,76	1,61	2,0033	0,2[c]	17
$(C_6F_5S)_3C\cdot$	2,09	0,55	0,32	2,00465	0,08[d]	d. A.

a: Messung zwischen -20 und -50°; *b:* Messung oberhalb 110°, keine Linienbreitenvariation mit der Temperatur; *c:* Messung bei +6°; *d:* Messung bei +10°; bei +200° in Ph_2O, $\Delta H_{pp} = 0{,}15$ G

Die Bildung des $(C_6F_5S)_3C\cdot$ beobachtet man nicht nur bei der Photolyse, sondern auch bei der Thermolyse von $(C_6F_5S)_4C$. Beim Erhitzen dieser Substanz in Diphenyläther beobachtete man ab ~ 180 °C das Auftreten eines ESR-Signals:

Abb. 10: ESR-Spektrum bei der Thermolyse von $(C_6F_5S)_4C$ (200 °C in Diphenyläther)

Die Linienbreite beträgt 0,15 G. Es lassen sich unter diesen Umständen noch 31 Hyperfeinlinien aufspalten.

Angesichts dieser Ergebnisse ist es wahrscheinlich, daß der Grund für die große Linienbreite des $(C_6H_5S)_3C\cdot$ von 1,0 G[40,9] die nicht aufgelöste Hyperfeinaufspaltung durch die aromatischen Protonen ist.

2.2.9 Bis(trifluormethylthio)(pentafluorphenylthio)methyl, $C_6F_5S\text{-}\dot{C}(SCF_3)_2$

Bei der präparativen Photolyse von $C_6F_5SC(S)SCF_3$ erhält man in fast 30%-iger Ausbeute das $(CF_3S)_2(C_6F_5S)C\text{-}C(SC_6F_5)(SCF_3)_2$ (vgl. Abschn. 4.2). Die durch mehrfache Umkristallisation aus Pentan und durch Sublimation gereinigte Substanz liefert beim Erhitzen in Diphenyläther ab 140 °C ein ESR-Signal, das bei 190 °C seine maximale Intensität erreicht und bei 200 °C rasch irreversibel zerfällt. Im Bereich von 140-190 °C beobachtet man eine weitgehende Reversibilität der Homolyse des $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$. Leider ist das Signal-Rausch-Verhältnis viel zu ungünstig, um eine quantitative Analyse des Gleichgewichts

durchführen zu können. Interessant ist, daß bei der Thermolyse der Rohsubstanz, die im Gegensatz zur schneeweißen Reinsubstanz gelblich gefärbt ist, das gleiche ESR-Signal schon ab +60 °C auftritt. Offenbar enthält die Rohsubstanz eine Verunreinigung, die einen katalytischen Effekt auf die Homolyse ausübt. Bei einer dünnschichtchromatographischen Auftrennung der Rohsubstanz konnten geringe Mengen einer Substanz isoliert werden, bei der es sich laut Massenspektrum um $C_6F_5SC{\equiv}CSC_6F_5$ handeln könnte. Ob diese Substanz oder eine der anderen in noch geringeren Mengen vorhandenen Verunreinigungen für den katalytischen Effekt verantwortlich sind, konnte noch nicht geklärt werden.

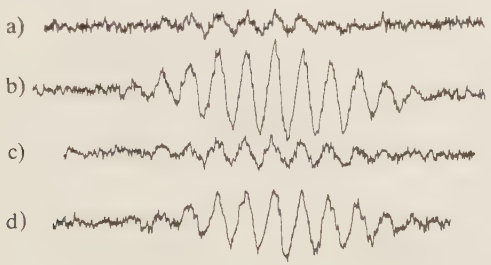


Abb. 11: ESR bei der Thermolyse von $(CF_3S)_2C_6F_5SC\text{-}CSC_6F_5(SCF_3)_2$ in Diphenyläther *a:* 140 °C; *b:* 190 °C; *c:* nach Abkühlen von 190 °C auf 150 °C; *d:* erneutes Aufheizen von 150 °C auf 190 °C.

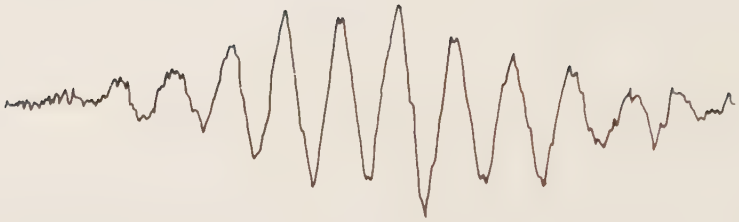


Abb. 12: ESR bei der Photolyse von $C_6F_5SC(S)SCF_3$ in Hexan (Röhrchenversuch bei +7 °C)

Wie man beim Vergleich der Abbildungen 11 und 12 erkennt, tritt bei der Thermolyse von $(CF_3S)_2(C_6F_5S)C\text{-}C(SC_6F_5)(SCF_3)_2$ das gleiche Signal auf wie bei der Photolyse von $(C_6F_5S)C(S)SCF_3$. Dies ist auch zu erwarten, denn in Analogie zu $(CF_3S)_2C{=}S$[19] und den in dieser Arbeit beschriebenen selenhaltigen Verbindungen $(CF_3Se)_2C{=}S$ und $CF_3SeC(S)SCF_3$ erhält man das Dimere des Radikals bei der präparativen Photolyse des Trithiocarbonats.

Die Linienbreite der Signale von Abb. 11 und 12 beträgt etwa 0,8 G und ist auf nicht aufgelöste Hyperfeinaufspaltungen zurückzuführen. Daß das Spektrum der Abb. 12 gegenüber dem der Abb. 11 um ca. 1,5 G „gestaucht" ist, liegt vermutlich an Lösungsmitteffekten sowie an der Temperaturdifferenz von ca. 180 °C. Führt man die ESR-Photolyse von $CF_3SC(S)SC_6F_5$ im Durchflußsystem aus, so erhält man ein hervorragend aufgelöstes ESR-Spektrum mit einer Linienbreite von ca. 0,12 G. Der g-Faktor beträgt 2,00484.

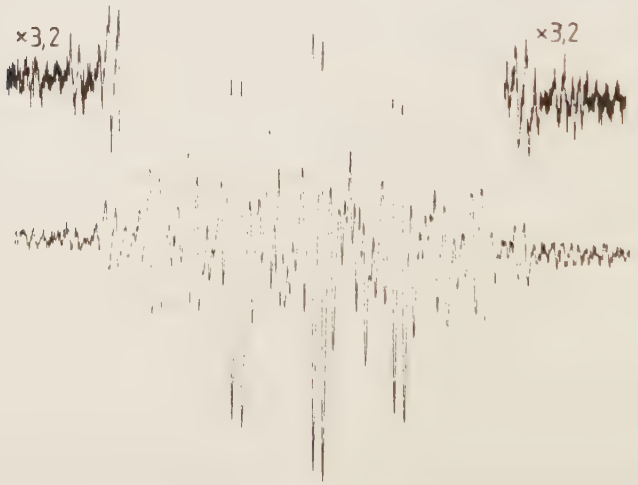


Abb. 13: ESR bei der Durchflußphotolyse von $CF_3SC(S)SC_6F_5$: $(CF_3S)_2\dot{C}\text{-}SC_6F_5$

Geht man bei der Interpretation dieses Spektrums von den beim $(C_6F_5S)_3C$-Radikal gefundenen Werten für die Hyperfeinaufspaltung durch die ortho-, meta- und para-Fluoratome (vgl. Abschn. 2.2.8) aus und setzt für die CF_3S-Gruppen den aus dem Spektrum abgelesenen Wert von etwa 3,0 G, der im Vergleich zum $(CF_3S)_3C\cdot$ mit $a_F = 2{,}88$ G[13] vernünftig ist, so zeigt die Computersimilation, daß die vorher gemachte Annahme nicht zutrifft. Offenbar sind die Hyperfeinaufspaltungen durch die C_6F_5S-Gruppe in den beiden Radikalen $(C_6F_5S)_3C\cdot$ und $(CF_3S)_2\dot{C}\text{-}SC_6F_5$ wesentlich voneinander unterschieden. Dies dürfte auf eine verschiedene räumliche Stellung der Pentafluorphenylgruppe bezüglich des wahrscheinlich planaren (vgl. 13b u. 40) CS_3–Skeletts in den beiden Radikalen zurückzuführen sein. Eine vernünftige Deutung der beobachteten ESR-Spektren (Abb. 11, 12, 13)

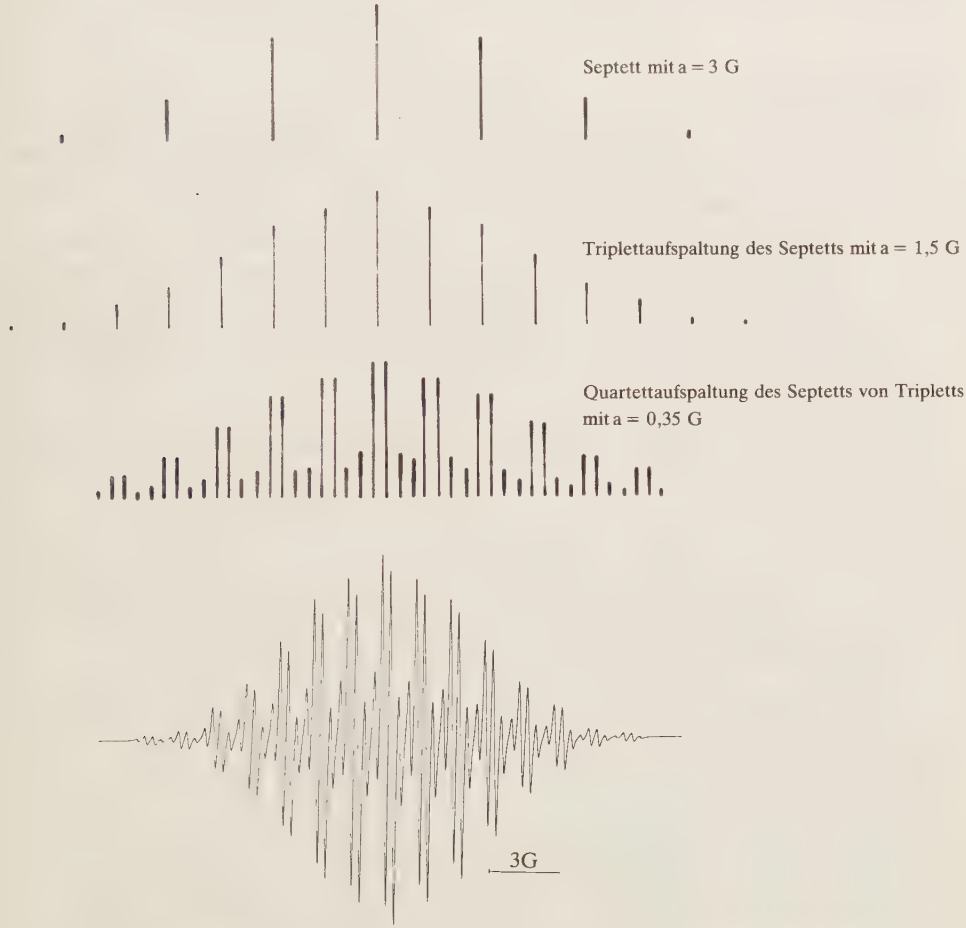


Abb. 14: Strichkonstruktion und Computersimilation ($\Delta_{Hpp} = 0{,}12$ G) des ESR-Spektrums von $C_6F_5S\dot{C}(SCF_3)_2$

ergibt sich, wenn man für die 6 Fluoratome der CF_3S-Gruppen eine Kopplungskonstante von 3,0 G und für die beiden o-Fluoratome der C_6F_5S-Gruppe eine halb so große Kopplungskonstante, also 1,5 G annimmt. Wie das Strichdiagramm der Abb. 14 zeigt, erhält man ein 15-Liniensignal mit der Intensitätsverteilung 1 : 2 : 6 : 12 : 21 : 30 : 35 : 40 : 35 : 30 : 21 : 12 : 6 : 2 : 1. Jedes dieser Signale ist noch durch die beiden meta-Fluor- und das para-Fluoratom aufgespalten. In den Spektren der Abbildung 11 und 12 ist die Hyperfeinaufspaltung nicht aufgelöst, woraus sich die Breite der Linien erklärt.

Die Analyse des gut aufgelösten ESR-Spektrums der Abb. 13 zeigt, daß die beiden Hyperfeinkopplungskonstanten $a(F_p)$ und $a(F_m)$ etwa in der Größenordnung von 0,3 G liegen, jedoch nicht völlig identisch sind, denn sonst müßte das Spektrum aus 15 Quartetts der Intensitätsverteilung 1 : 3 : 3 : 1 bestehen, wie dies in der Computersimulation (Abb. 14) dargestellt ist.

2.2.10 Versuche zur Darstellung von $(C_6F_5S)_2\dot{C}\text{-}SCF_3$

Um das in der Reihe $(C_6F_5S)_n\dot{C}(SCF_3)_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) noch fehlende Glied mit $n = 2$, also das $(C_6F_5S)_2\dot{C}\text{-}SCF_3$ herzustellen, wurde versucht, $(C_6F_5S)_2C{=}S$ mit Substanzen, die ein CF_3-Radikal abspalten können, umzusetzen:

– Trifluorjodmethan ist ein bekanntes Substrat zur Erzeugung von CF_3-Radikalen[42]. Photolyse von CF_3J in Gegenwart eines Hexaalkyldizinns wurde erfolgreich eingesetzt, um CF_3-Radikale abzufangen und die Addukte ESR-spektroskopisch zu untersuchen[42c-42f]. Analog durchgeführte Experimente, bei denen eine benzolische Lösung von CF_3J, $Bu_3SnSnBu_3$ und $(C_6F_5S)_2C{=}S$ im abgeschmolzenen Röhrchen bestrahlt wurde, führten nicht zu einem ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikal.

– Bei den im Abschn. 2.3 beschriebenen Spin-trapping-Experimenten konnte gezeigt werden, daß CF_3SSCF_3 als Lieferant von CF_3-Radikalen wirken kann. ESR-Photolyse von $(C_6F_5S)_2C{=}S$ in Gegenwart von CF_3SSCF_3/C_6H_5 im abgeschmolzenen Röhrchen führte ebenfalls zu keinem positiven Resultat.

– Um einen entsprechenden Versuch als Durchflußexperiment durchführen zu können, benötigt man einen relativ schwerflüchtigen CF_3-Radikalgenerator. Als solcher wurde $Hg(CF_3)_2$ eingesetzt. Bei der Durchflußphotolyse mit dem ungefilterten Licht einer SP 1000 Lampe konnte zwar ein Radikal beobachtet werden, jedoch war eine zufriedenstellende Auflösung des schwachen Signals nicht zu ereichen, so daß eine Zuordnung unmöglich ist.

2.3. Spin-Trapping-Experimente

Bei der ESR-spektroskopischen Untersuchung der beiden selenhaltigen Äthanderivate

(I-I) (II-II)

konnten die erwarteten Signale der durch Homolyse der C-C-Bindung entstehenden Methylradikale nicht beobachtet werden (genauere Diskussion im Abschn. 3). Das schließt jedoch nicht aus, daß die erwarteten Radikale gebildet werden. Es könnte ja sein, daß ihre stationäre Konzentration nicht zum direkten ESR-spektroskopischen Nachweis ausreicht. Nicht nur die Lebensdauer der Radikale, sondern auch ihre Linienbreite (vgl. Abschn. 2.2.6) spielen hier eine Rolle.

Wenn bei der Thermolyse der beiden obigen Äthanderivate die erwarteten Radikale $(CF_3S)_2\dot{C}$-$SeCF_3$ bzw. $(CF_3Se)_2\dot{C}$-SCF_3 nicht direkt nachzuweisen sind, so besteht doch die Möglichkeit eines indirekten ESR-Nachweises durch Spin-Trapping[35], d.h. Reaktion eines kurzlebigen oder wegen seiner Linienbreite nicht direkt beobachtbaren Radikals mit einem „spin trap" unter Bildung eines relativ stabilen Spin-Addukts.

2.3.1 Spin-Trapping mit Phenyl-t-butylnitron

N-Phenylmethylen-2-methyl-2-propanamin-N-Oxid (Phenyl-t-butylnitron = PBN), bildet mit einer Vielzahl von freien Radikalen persistente Addukte[35] gemäß:

$$R\cdot + C_6H_5CH{=}N^+(O^-)C(CH_3)_3 \longrightarrow C_6H_5(R)CH\text{-}N(\dot{O})C(CH_3)_3$$

Als repräsentative Beispiele seien genannt:

R = Alkyl[44,45]; R = AcO-[44,46]; R = Phthalimido[46]; R = F, Cl[47]; R = $(NO_2)_3C$-[47,57]; R = Phenyl[44,48,49,50,51,52]; R = $(CH_3)_3C(O)$-[53,57]; R = $(C_6F_5S)_3Si$-[54]; R = $HOCH_2$-[55, 56]; R = N_3-[57,63,64]; R = OH-[58,57,62]; R = HOO-[62]; R = $PO(EtO)_2P(S)S$-[59]; R = $(EtO)_2P(S)$-[59]; R = H[60,61]; R = CH_3Se-[16]; R = NC-[60,64,65,66]; R = PhS-, Ph-SO_2-[67].

Im Folgenden sollen kurz die Vor- und Nachteile der Verwendung von PBN als Spin-trap gegenübergestellt werden:

– PBN ist eine stabile Verbindung, die nicht sehr licht-, sauerstoff- oder wasserempfindlich ist.

- In inerten Lösungsmitteln wie Benzol entstehen bei der Photolyse nur geringe Mengen Nitroxyl-Radikale[68, 69].

– Spin-Addukte von PBN sollten persistent sein, da ein Kohlenstoffatom die Nitroxid-Funktion von dem ehemals freien Radikal R· trennt. Allerdings gibt es Ausnahmen, wenn R· ein sperriges und/oder resonanzstabilisiertes Radikal ist. So bildet das Tritylradikal kein Spin-Addukt mit PBN[70], wohl aber das Triphenylsilylradikal[54].

– Aus dem Spektrum des Spin-Addukts ist es schwierig, Informationen über die Natur und Struktur des abgefangenen Radikals zu entnehmen. Denn das Spektrum besteht meist aus einem Triplett von Dubletts aufgrund der Stickstoff- und der β-H-Kopplung. Obwohl die Größe beider Kopplungskonstanten von dem Volumen und der Elektronegativität der R-Gruppe abhängen, sind doch die Differenzen zwischen den verschiedenen Spin-Addukten oft sehr gering, was besonders dann Probleme bereitet, wenn sich mehr als ein Spin-Addukt in der Lösung befindet.

2.3.1.1 Photolyse von Bis(trifluormethyl)disulfan in Gegenwart von Phenyl-t-butylnitron

In einem Blindversuch wurde zunächst eine 0,1 molare Lösung von PBN in Benzol untersucht. Vor der Bestrahlung war ein schwaches ESR-Signal (Triplett von Dubletts a^N = 13,7 G, a^H = 2,2 G) vorhanden, das beim Beginn der Photolyse durch ein langsam anwachsendes anderes Triplett von Dubletts (a^N = 14,7 G, a^H = 3,4 G) ersetzt wurde. Wahrscheinlich handelt es sich um das Addukt eines tert. Butyl-Radikals an PBN[68]:

$$(CH_3)_3C\text{-}CH(Ph)\text{-}N(\dot{O})\text{-}C(CH_3)_3$$

Die von Sommermeyer et al.[68] angegebenen Hyperfeinkopplungskonstanten für dieses Radikal (a^N = 14,3 – 14,4 G, a^H = 2,2 – 2,4 G) wurden in Tetrachloräthylen bestimmt, d.h. die Abweichung der hier gefundenen Werte von den Literaturdaten dürfte durch einen Lösungsmitteleffekt zu erklären sein.

Um die grundsätzliche Brauchbarkeit von PBN zum Abfangen der Radikale $(CF_3S)_n\dot{C}(SeCF_3)_{3-n}$(n = 0, 1, 2, 3) zu testen, soll zunächst die Reaktion von $(CF_3S)_3C\cdot$ mit PBN untersucht werden. Da dieses Radikal u.a. durch Photolyse von Tetrakis(trifluormethylthio)methan entsteht (vgl. Abschn. 2.1.2),

$$(CF_3S)_4C \xrightarrow{h\nu} (CF_3S)_3C\cdot + CF_3S\cdot$$

sollte durch Photolyse in Gegenwart von PBN entweder das $(CF_3S)_3C\cdot$ oder das SCF_3-Radikal oder beide abgefangen werden können.

Um in dem zu erwartenden Radikalgemisch das in der Literatur unbekannte CF_3S-PBN-Addukt identifizieren zu können, sollte dieses Radikal zunächst gesondert untersucht werden. CF_3S-Radikale wurden von Griller und Ingold[42c] sowie von Brunton et al.[42d] durch Photolyse von Bistrifluormethyldisulfan erzeugt und mit $[(CH_3)_3C]_2C{=}CH_2$, bzw. $(CH_3)_3CN{=}C{=}NC(CH_3)_3$ abgefangen. Bolman et al.[76] konnten durch Photolyse von CF_3SSCF_3 bei 77 K das CF_3S-Radikal in einer Matrix ESR-spektroskopisch nachweisen. Untersucht man eine Lösung (~0,1 molar) von CF_3SSCF_3 und PBN in Benzol ESR-spektroskopisch, so stellt man bereits ohne Bestrahlung ein kräftiges Signal fest.

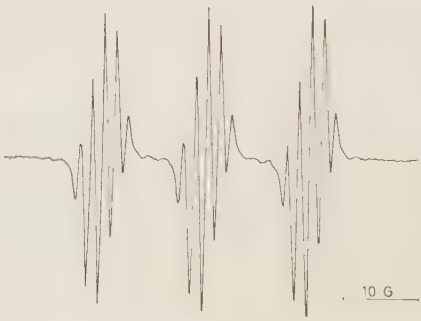
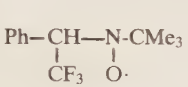


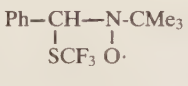
Abb. 15: ESR-Spektrum einer Lösung von CF_3SSCF_3 und Phenyl-t-butylnitron in Benzol

Beim Bestrahlen der Probe mit UV-Licht wächst das Signal rasch an. Daß es sich um ein extrem persistentes Radikal handelt, zeigt die Beobachtung des in seiner Intensität praktisch unveränderten Signals der bestrahlten Probe nach 1 Woche Stehenlassen bei Raumtemperatur. Die Hyperfeinaufspaltung (Triplett von Quintetts) erklärt sich durch die Aufspaltung durch das Stickstoffatom (Kernspin = 1) mit a_n = 13,9 (±0,1)G, sowie ein weiteres Splitting durch 4 Atome mit gleicher Kopplungskonstante a = 1,6 G, nämlich die drei Fluoratome der CF_3-Gruppe und das β-H des Nitrons.

Von Janzen und Blackburn[44] wurde erstmals das Addukt eines CF_3-Radikals an PBN beschrieben:



Für das ESR-Signal, das bei der Photolyse von Trifluorjodmethan oder Trifluornitrosomethan in Gegenwart von PBN auftritt, geben sie a_N = 13,30 G und $a_{\beta\text{-}H} = a_F$ = 1,54 G an. Ein Vergleich zwischen diesen Daten und den in diesser Arbeit gefundenen Werten für das System CF_3SSCF_3/PBN, zeigt, daß es sich bei dem Radikal der Abb. 15 nicht um das CF_3S-Addukt



handeln kann, sondern sehr wahrscheinlich um das Addukt eines CF_3-Radikals.

Eine ähnliche Beobachtung machten Scaiano und Ingold[42e] beim Versuch, CF_3S-Radikale durch Photolyse von CF_3SSCF_3 an Di-tert-butylthioketon zu addieren. Sie beobachteten ein ESR-Spektrum, das mit dem CF_3-Addukt (aus CF_3J und $Me_3SnSnMe_3$) an $(Me_3C)_2C{=}S$ identisch ist. Von Griller und Ingold[42c], sowie von Brunton et al.[42d] sind dagegen, wie bereits erwähnt, CF_3S-Radikale durch Photolyse von CF_3SSCF_3 in Spin-trapping-Experimenten als persistente Addukte abgefangen worden. In beiden Arbeiten wurden auch CF_3-Radikal-Addukte beschrieben, die von den CF_3S-Addukten deutlich verschieden sind.

Im Falle des CF_3SSCF_3 findet bei der Photolyse offenbar sowohl eine Spaltung der C-S-Bindung als auch eine Spaltung der S-S-Bindung statt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Photolyse von $Me_3CSSCMe_3$[71] gemacht. Joshi und Yang[72] haben bei der UV-Photolyse von Alkyldisulfiden mit Hilfe der Spin-trapping-Technik sowohl Spaltung der C-S- als auch der S-S-Bindung beobachtet. Die von Cullen et al.[73] gefundenen Bindungsenergien für das CF_3SSCF_3 ($d_{C\text{-}S}$ = 1,97 eV, $d_{S\text{-}S}$ = 3,89 eV) zeigen, daß Abspaltung von CF_3-Radikalen energetisch wesentlich günstiger ist als die Bildung von CF_3S-Radikalen.

Der Beweis, daß es sich bei dem im System CF_3SSCF_3/PBN beobachteten Radikal (Abb. 15) um das CF_3-Addukt handelt, wurde durch Photolyse von CF_3J in Gegenwart von Hexabutyldizinn[15] und PBN geliefert: In beiden Versuchen erhält man ein identisches ESR-Spektrum. Da es keinen vernünftigen Grund gibt, warum ein CF_3S-PBN-Addukt, CF_3S-CH(Ph)-N(Ȯ)CMe_3, besonders kurzlebig sein sollte – die bisher bekannten Radikalverbindungen[13,20,24] sprechen eher für das Gegenteil – läßt sich als Fazit festhalten, daß die Reaktion der CF_3S-Radikale mit PBN sehr viel langsamer ist, als die der CF_3-Radikale.

2.3.1.2 Versuche zur Addition eines Trifluormethyl-thiyl-Radikals an Phenyl-t-butylnitron

Da, wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt, bei der Photolyse von CF_3SSCF_3 kein CF_3S-Radikal mit PBN abzufangen ist, sollte nun versucht werden, das gewünschte Addukt aus anderen Verbindungen des Typs CF_3S-R, die primär unter Spaltung der S-R- und nicht der C-S-Bindung reagieren, zu erhalten. Dabei muß man natürlich beachten, daß im Laufe einer solchen Reaktion durch Rekombination zweier CF_3S-Radikale CF_3SSCF_3 gebildet wird, welches wiederum zur Bildung des CF_3-PBN-Addukts führt. Chancen zur Beobachtung des CF_3S-Addukts sind also nur am Anfang der Reaktion gegeben.

Für die Untersuchungen wurden die folgenden Verbindungen ausgewählt:

a) *Trifluormethylsulfenylchlorid, CF_3SCl*

Wie die an vielen Beispielen untersuchte radikalische Addition von CF_3SCl an Olefine[74] zeigt, reagiert dieses Molekül unter Spaltung der S-Cl-Bindung.

b) *Tris(trifluormethylthio)amin, $N(SCF_3)_3$*

Bei der UV-Photolyse dieser Verbindung werden ebenfalls transiente CF_3S-Radikale, neben den langlebigen $(CF_3S)_2N$-Radikalen gebildet[20].

Zu a): Kondensiert man CF_3SCl in eine 0,1 M Lösung von PBN in CCl_4, so erhält man das in Abb. 16 gezeigte ESR-Spektrum. Beim Bestrahlen dieser Lösung mit einem TQ-150-Brenner beobachtet man auch nach mehr als 20 min. Bestrahlungsdauer keine signifikante Veränderung des Spektrums. Den Hauptanteil des vorliegenden Radikalgemisches bildet das CF_3-PBN-Addukt (a_N = 13,8 G, $a_{\beta 4} = a_F(3\,F)$ = 1,6 G, ΔH_{pp} = 0,75 G, vgl. den vorhergehenden Abschn.). Ein 1 : 1 : 1-Triplett mit a_N = 7,95 G kann nicht zugeordnet werden. Ko et al.[77] geben für das C_6H_5-C(O)-N(Ȯ)-$C(CH_3)_3$-Radikal eine Hyperfeinkopplungskonstante von ~8 G an, ein solches Radikal kann jedoch in dem vorliegenden System (Sauerstoffausschluß) kaum entstanden sein. Des weiteren sind noch einige schwache Absorptionslinien zu erkennen, die vermutlich dem Chlor-Addukt an PBN, dem β-Chlorbenzyl-t-butylnitroxyl, C_6H_5-CHCl-N(Ȯ)-$C(CH_3)_3$, zuzuordnen sind, wie ein Vergleich mit dem von Janzen et al.[78] für diese Spezies angegebenen Spektrum nahelegt.

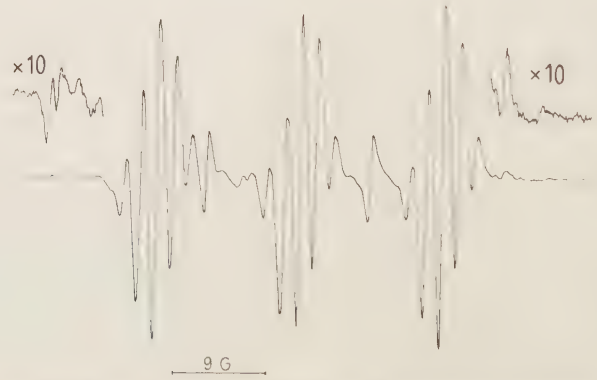


Abb. 16: ESR-Spektrum einer Lösung von CF_3SCl und Phenyl-t-butylnitron in CCl_4

Zu b): Eine 0,1 M Lösung von $N(SCF_3)_3$ und PBN in CCl_4 zeigt das in Abb. 17 a angegebene ESR-Spektrum. Beim Bestrahlen dieser Probe mit einem TQ 150 Brenner wird dieses Signal kleiner und man beobachtet das Auftreten eines neuen Signals, bei dem es sich um das CF_3-PBN-Addukt handelt.

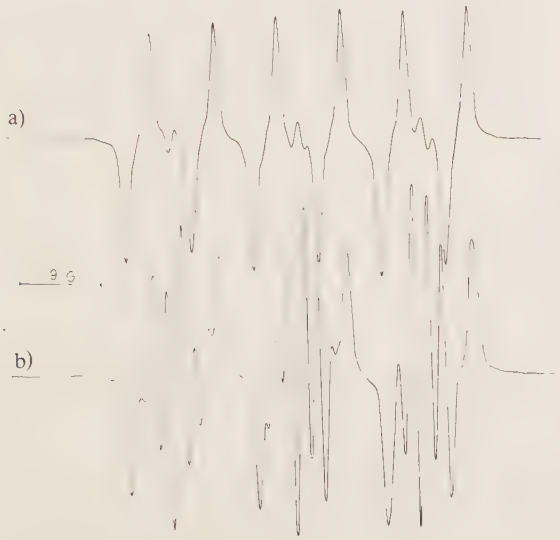
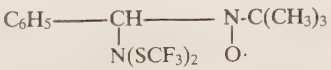


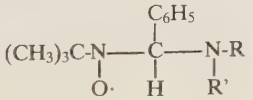
Abb. 17 a) ESR-Spektrum einer 0,1 M Lösung von $N(SCF_3)_3$ und PBN in CCl_4 bei RT ohne UV-Bestrahlung

b) ESR-Spektrum dieser Lösung nach 90 Minuten Bestrahlung mit einer TQ 150 Lampe

Das ESR-Spektrum der Abb. 17 a) wird dem Addukt des $(CF_3S)_2N$-Radikals an PBN zugeordnet.



Die Parameter betragen a_N = 14,25 G, $a_{\beta\text{-H}}$ = 7.28 G, ΔH_{pp} = 2,55 G, g = 2,0059. Sowohl die Stickstoffhyperfeinkopplung, als auch der g-Faktor liegen in dem für PBN-Spin-Addukte typischen Bereich (vgl. z.B. Lit. 67). Ungewöhnlich sind jedoch die große Linienbreite und die starke β-H-Kopplung. Eine Aufspaltung durch den Stickstoff der $-N(SCF_3)_2$-Gruppe ist nicht zu beobachten, was mit den Befunden von Aurich et al.[79] in Einklang steht. Sie finden für Radikale des Typs



R = Alkyl, R' = H oder Alkyl

Kopplungskonstanten a_{NO} von 14,0 – 15,0 G und keine Kopplung des Aminostickstoffes. Die Linienbreite ihrer Spektren liegt zwischen 0,5 und 1 Gauß. Eine ähnlich starke β-H-Kopplung wie beim $N(SCF_3)_2$-Addukt wird von Adeleke et al.[54] für die Monophenylsilyl- und Diphenylsilyladdukte ($a_{\beta\text{-}H}$ = 8,3 bzw. 7,5 G), sowie von Kamimori et al.[52] für 2,4,6-trisubstituierte Phenyladdukte beobachtet. Der Grund für dieses Phänomen liegt in der Konformation der Nitroxide. Der $a_{\beta\text{-}H}$-Wert hängt vom Diederwinkel zwischen der C-H-Bindung und dem p-Orbital am Stickstoff ab[80]. Die kleinen Werte für die meisten in der Literatur beschriebenen PBN-Addukte zeigen, daß die C-H-Bindung dicht über der Knotenebene des p-Orbitals am Stickstoff liegt:

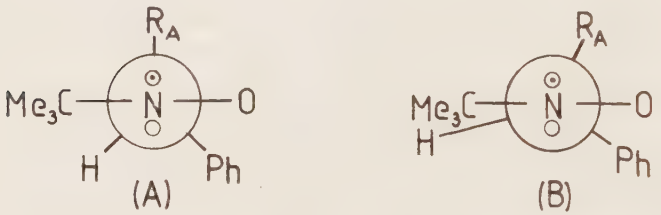


Abb. 18: Konformationen von Spin-Addukten an Phenyl-t-butylnitron

Konformation B in Abb. 18. Die Konformation in der der Wasserstoff sich cis-ständig zum Sauerstoff befindet, ist aus Gründen der sterischen Hinderung auszuschließen. Tritt nun aus sterischen Gründen oder durch elektrostatische Abstoßung eine Vergrößerung des Winkels zwischen R und O ein (Konformation A), so wird die C-H-Bindung weiter aus der Knotenebene herausgedrängt, was zur Vergrößerung von $a_{\beta\text{-}H}$ führt.

Wahrscheinlich ist die große Linienbreite, die für das $(CF_3S)_2N\text{-}CH(Ph)\text{-}N(\dot{O})\text{-}C(CH_3)_3$ gefunden wurde, auf die Umwandlung verschiedener Konfomere zurückzuführen (vgl. z.B. Lit. 79). Weitere Versuche zur Addition von $CF_3S\cdot$ an PBN wurden nicht durchgeführt. Als *Fazit* läßt sich festhalten, *daß die Reaktivität des CF_3S-Radikals bei weitem nicht ausreicht, um mit der Addition des CF_3-Radikals an PBN konkurrieren zu können.*

2.3.1.3 Photolyse von Tetrakis(trifluormethylthio)methan in Gegenwart von PBN

Eine Lösung von $(CF_3S)_4C$ und PBN in Benzol (0,1 M) zeigt ein schwaches ESR-Spektrum, das mit dem in Abschn. 2.3.1.1 beschriebenen CF_3-PBN-Addukt identisch ist. Bei der Photolyse dieser Lösung mit einem TQ 150 Brenner steigt die Intensität des Spektrums stark an und die Hyperfeinaufspaltung ändert sich.

Die entstandenen Radikale sind extrem persistent. 15 min. nach dem Ende der Bestrahlung ist das ESR-Spektrum in seiner Intensität praktisch unverändert. Neben dem Triplett (a_N = 14.1 G) von 6 Linien, die einen Abstand von etwa 1,25 G und eine Linienbreite von 0,56 G aufweisen, sind in dem Spektrum noch zwei kleine Linien im Abstand von 2,8 G zu erkennen, die dem $(CF_3S)_3C$-Radikal

zugeordnet werden. Die anderen Linien dieses Radikals werden von den Nitroxyl-Radikalen überlagert. Die Hyperfeinaufspaltung dieses Radikals ist komplizierter als bei den meisten anderen PBN-Spin-Addukten, die ein Triplett von Dubletts aufweisen und wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

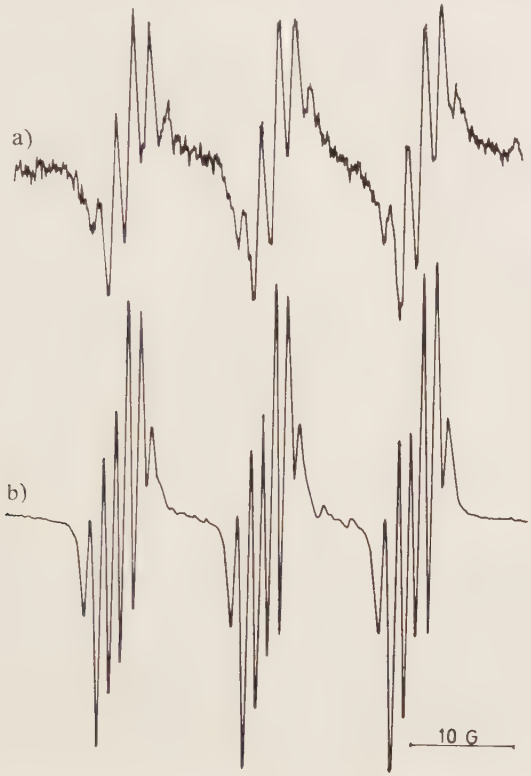


Abb. 19: ESR-Spektrum einer 0,1 M Lösung von $(CF_3S)_4C$ und PBN in Benzol bei RT.

a: vor der Bestrahlung (Verstärkung $1 \cdot 10^6$);

b: nach 14 min. Bestrahlung mit der TQ 150 Lampe, unmittelbar nach Abschalten der Lampe (Verstärkung $1 \cdot 10^5$).

2.3.1.4 Homolyse von Hexakis(trifluormethylthio)äthan in Gegenwart von PBN

Wenn das in Abb. 19 b) gezeigte ESR-Spektrum auf das Spin-Addukt des $(CF_3S)_3C$-Radikals, das durch Photolyse von $(CF_3S)_4C$ erzeugt wurde, zurückzuführen ist, sollte man bei der Homolyse von $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$[13] in Gegenwart von PBN das gleiche ESR-Spektrum erhalten. Eine 0,1 molare Lösung von $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ und PBN in Benzol zeigt das in Abb. 20 angegebene ESR-Spektrum:

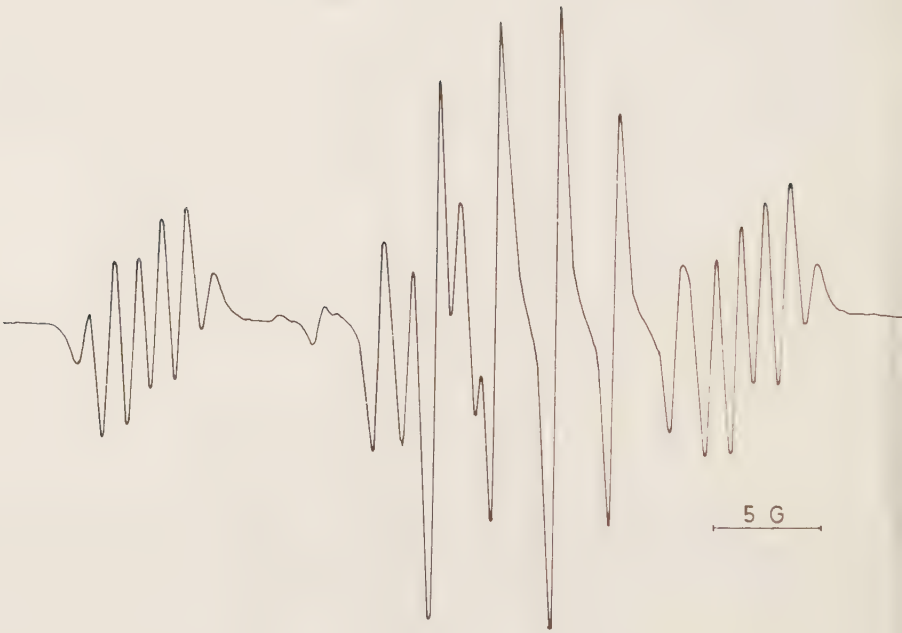
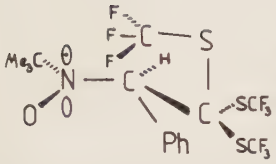


Abb. 20: ESR-Spektrum einer 0,1 M Lösung von $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ und PBN in Benzol nach 1 Stunde bei RT

Man beobachtet neben dem bekannten Signal des $(CF_3S)_3C\cdot$ das Signal eines Spin-Addukts, dessen Daten (a_N = 14,1 G, a_β = 1,2 G, ΔH_{pp} = 0,55 G) mit denen des im vorigen Abschnitt beschriebenen Radikals übereinstimmen. Im Laufe der Zeit (bis zu 2 Stunden) beobachtet man eine geringfügige Zunahme der Intensität der Absorption des Spin-Addukts, jedoch bleibt das Signal des $(CF_3S)_3C\cdot$ immer noch dominierend. Läßt man die Probe mehrere Wochen bei Raumtemperatur stehen, beobachtet man nur noch das $(CF_3S)_3C$-Radikal.

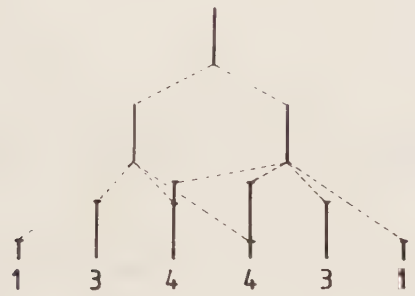
Das Triplett von Multipletts der Abb. 19 b) und Abb. 20 wird dem $(CF_3S)_3C$-Addukt an das PBN, $(CF_3S)_3C\text{-}CH(Ph)\text{-}N(\dot{O})\text{-}C(CH_3)_3$ zugeordnet.

Aufgrund der beobachteten Hyperfeinaufspaltung muß das ungepaarte Elektron nicht nur mit dem β-H, sondern in irgendeiner Form mit der $(CF_3S)_3C$-Gruppe koppeln. Da eine Kopplung der



Fluoratome über so viele Bindungen hinweg nicht zu erwarten ist – sie wird beim $(CF_3S)_2N$-Addukt (vgl. Abschn. 2.3.1.2) ja auch nicht beobachtet-, muß eine durch die Konformation des Moleküls bedingte Raumkopplung angenommen werden. Wie in der nebenstehenden Formel gezeigt, befindet sich wahrscheinlich eine der drei CF_3S-Gruppen in einer für die Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron günstigen Position.

Führt man eine Strichkonstruktion des ESR-Spektrums mit der versuchsweisen Annahme $a_{\beta\text{-}H} = 2\ a_F(3F)$ durch, erhält man ein 6-Linienspektrum:



Die Abweichung der experimentell gefundenen Intensitätsverhältnisse von den im Strichdiagramm angegebenen, ist dadurch zu erklären, daß die Annahme $a_{\beta\text{-}H} = 2\ a_F(3F)$ nicht genau gilt. Das ESR-Spektrum von $(CF_3S)_3C\text{-}CH(Ph)\text{-}N(\dot{O})\text{-}C(CH_3)_3$ ist also durch folgende Parameter charakterisiert: $a_N = 14{,}1$ G, $a_{\beta\text{-}H} = 2{,}4$ G, $a_F = 1{,}2$ G, $\Delta H_{pp} = 0{,}55$ G.

2.3.1.5 Photolyse von Bis(trifluormethyl)diselan und Tetrakis(trifluormethylseleno)methan in Gegenwart von PBN

Eine Lösung von Bis(trifluormethyl)diselan, $CF_3SeSeCF_3$, und PBN (0,1M in Benzol) zeigt ohne Bestrahlung bei Raumtemperatur nur ein sehr schwaches Triplett von Dubletts ($a_N = 14{,}2$ G, $a_{\beta\text{-}H} = 2{,}5$ G) und unterscheidet sich somit signifikant vom CF_3SSCF_3 (vgl. Abb. 15).

Bei der Photolyse dieser Lösung beobachtet man ebenfalls nur das CF_3-PBN-Addukt ($a_N = 14{,}0$ G, $a_{\beta\text{-}H} = a_F(3F) = 1{,}6$ G, $\Delta H_{pp} = 0{,}75$ G) und nicht das CF_3Se-Addukt. Letzteres scheint also ebenso wie sein Schwefelanaloges bei Raumtemperatur nicht entstanden zu sein. Weitere Versuche zur Erzeugung des CF_3Se-Addukts wurden nicht durchgeführt.

Bei der Photolyse von Tetrakis(trifluormethylseleno)methan, $(CF_3Se)_4C$, die $(CF_3Se)_3C$-Radikale liefert (vgl. Abschn. 2.2.4), in Gegenwart von PBN ist also im wesentlichen mit einer Störung durch Bildung des CF_3-Adduktes zu rechnen. Das ESR-Spektrum einer Lösung von $(CF_3Se)_4C$ und PBN in Benzol (~0,1 M) zeigt neben einem nicht zugeordneten Triplett ($a_N = 7{,}9$ G), das beim Beginn der Bestrahlung rasch verschwindet, drei breite, schlecht aufgelöste und unsymmetrische Signalgruppen (Abb. 21 a)..

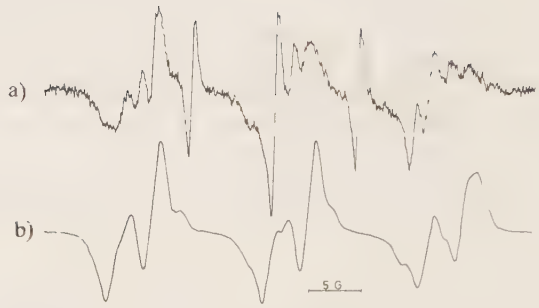


Abb. 21: ESR-Spektrum einer 0,1 M Lösung von $(CF_3Se)_4C$ und PBN in Benzol.
a: vor der Bestrahlung (Verstärkung $1 \cdot 10^6$);
b: nach 94 min. Bestrahlung mit der TQ 150 Lampe (Verstärkung $1 \cdot 10^5$).

Im Verlauf der Photolyse steigt die Konzentration der Spin-Addukte, jedoch läßt sich wegen der schlechten Auflösung des Spektrums keine eindeutige Zuordnung treffen. Wahrscheinlichster Grund für die beobachtete Unsymmetrie ist das Vorliegen mehrerer (mind. 2) verschiedener Spin-Addukte. Die große Linienbreite dürfte hier weniger auf die Spin-Bahn-Kopplung der Selenatome, als auf die Umwandlung verschiedener Konfomere des Spin-Addukts zurückzuführen sein. Wenn auch eine direkte Zuordnung des ESR-Spektrums der Abb. 21 b) zum erwarteten $(CF_3Se)_3C$-CH(Ph)-N(Ȯ)-$C(CH_3)_3$ nicht möglich ist, so ist es doch sehr wahrscheinlich, zumal auch das $(CF_3S)_3C\cdot$ ein PBN-Spin-Addukt bildet, daß das $(CF_3Se)_3C$-PBN-Addukt einen wesentlichen Teil zum ESR-Spektrum der Abb. 21 b) beiträgt.

2.3.1.6 Photolyse von Bis(pentafluorphenyl)disulfan in Gegenwart von Phenyl-t-butylnitron

Eine Lösung von $C_6F_5SSC_6F_5$ und PBN in Hexan oder Benzol (~0,1 M) zeigt bei Raumtemperatur ohne Bestrahlung kein ESR-Signal. Bei der UV-Photolyse mit einer TQ-150-Lampe beobachtet man das Auftreten eines Tripletts von Dubletts: a_N = 13,5 G, $a_{\beta\text{-H}}$ = 2,25 G, ΔH_{pp} = 1,1 G, g = 2,00657.

Kontrollexperimente ohne Zusatz von $C_6F_5SSC_6F_5$ zeigten, daß dieses Spektrum kein Artefakt des Systems PBN/Hexan ist – hier beobachtet man bei der Photolyse ein Triplett von Dubletts mit a_N = 14,4 G und $a_{\beta\text{-H}}$ = 2,5 G (Genauigkeit jeweils ± 0,1 G). Da die oben angegebenen ESR-Parameter nicht mit dem von Kamimori et al. [52] beschriebenen C_6F_5-Addukt an PBN (a_N = 14,0 G, $a_{\beta\text{-H}}$ = 4,4 G) übereinstimmen, wird dem ESR-Spektrum der Abb. 22 das C_6F_5S-Addukt von PBN, *$(CH_3)_3C$-N(Ȯ)-CH(SC_6F_5)C_6H_5*, zugeordnet. Nach Abbruch der Bestrahlung verschwindet das ESR-Signal sofort, d.h. die Persistenz des C_6F_5S-Addukts ist relativ gering. Auch diese Beobachtung spricht

gegen ein C_6F_5-Addukt, das wesentlich persistenter sein sollte, so ist z.B. das Benzhydryl-tert-butylnitroxyl $(CH_3)_3C\text{-}N(\dot{O})\text{-}CH(C_6H_5)_2$ ein stabiles (d.h. isolierbares) Radikal[35].

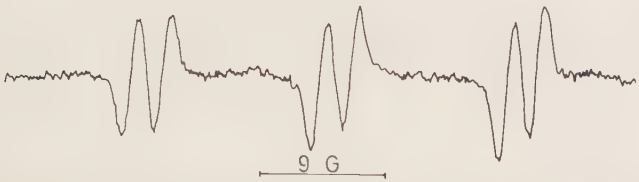


Abb. 22: ESR-Spektrum bei der Photolyse von $C_6F_5SSC_6F_5$ in Gegenwart von PBN (~0,1 M Lösung in Hexan)

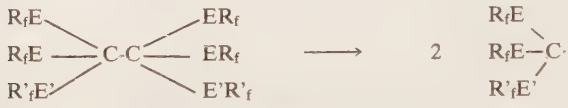
Bei dem in Tabelle 6 gezeigten Vergleich mit Literaturwerten fällt die etwas kleinere Stickstoffkopplung a_N auf, die auf die größere Elektronegativität der C_6F_5S-Gruppe zurückzuführen sein dürfte[35].

Tabelle 6: ESR-Parameter von Arylthiyl-Addukten an PBN, $ArS\text{-}CH(Ph)\text{-}N(\dot{O})\text{-}C(CH_3)_3$

Ar	a_N [G]	$a_{\beta\text{-}H}$ [G]	g-Faktor	Literatur
$-C_6H_5$	14,0	1,6	2,0068	67
	14,0	1,5	2,0067	67
	13,85	1,3	2,0067	67
	14,0	1,5	2,0067	67
	14,0	2,0	2,0067	67
	14,1	1,4	2,0068	67
$-C_6F_5$	13,5	1,25	2,00657	d.A.

2.3.1.7 Thermolyse von $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$, $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SeCF_3)_2(SCF_3)$ und $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$ in Gegenwart von PBN

In den vorstehenden Abschnitten konnte gezeigt werden, daß PBN ein für die hier gegebene Aufgabe des Nachweises einer C-C-Homolyse der Titelverbindungen geeignetes Spin-trap ist. Sowohl das $(CF_3S)_3C\cdot$, als auch m.E. das $(CF_3Se)_3C\cdot$ bilden mit PBN-Spin-Addukte, d.h. wenn die erwartete Homolyse



(R_f = CF_3 oder C_6F_5, E = S oder Se)

stattfindet, sollte man in Anwesenheit von PBN auch die entsprechenden Spin-Addukte

$$(CH_3)_3C\text{-}N(\dot{O})\text{-}CH(C_6H_5)C[(ER_f)_2E'R'_f]$$

ESR-spektroskopisch beobachten können. Jedoch wurde in allen drei Beispielen, wie der Tabelle zu entnehmen ist, bei Raumtemperatur kein derartiges Radikal beobachtet, sondern stattdessen nur das CF_3-PBN-Addukt. Auch jeweils einminütiges Erhitzen der Proben auf 35 °C und 45 °C bracht

Tabelle 7: ESR-Daten der PBN-Spin-Addukte R-CH(Ph)-(NȮ)-$C(CH_3)_3$

Substrat	Methode	Hyperfeinaufspaltung [G]		ΔH_{pp} [G]	R
		a_N	$a_{\beta\text{-}H}$		
$CF_3J/Bu_3SnSnBu_3$	hv	13,8	1,6 [$=a_F(3F)$]	0,75	CF_3
CF_3SSCF_3	hv	13,9	1,6 [$=a_F(3F)$]	0,75	CF_3
$CF_3SeSeCF_3$	hv	14,0	1,6 [$=a_F(3F)$]	0,75	CF_3
CF_3SCl (a)	hv	13,8	1,6 [$=a_F(3F)$]	0,75	CF_3
$[(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}]_2$	Δ	14,1	1,6 [$=a_F(3F)$]	0,80	CF_3
$[(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}]_2$	Δ	14,1	1,7 [$=a_F(3F)$]	0,90	CF_3
$[(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}]_2$	Δ	14,1	1,6 [$=a_F(3F)$]	0,90	CF_3
$(CF_3S)_4C$	hv	14,1	2,4 $a_F(3F) = 1,2$	0,50	$C(SCF_3)_3$
$(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$	Δ	14,1	2,4 $a_F(3F) = 1,2$	0,55	$C(SCF_3)_3$
$(CF_3Se)_4C$	hv	15,0	nicht aufgelöst	1,4 – 1,8	$C(SeCF_3)_3$
$N(SCF_3)_3$ (a)	Δ	14,25	7,28	2,55*	$N(SCF_3)_2$
	hv	13,9	1,65 [$=a_F(3F)$]		C_6F_5
$C_6F_5SSC_6F_5$ (b)	hv	13,5	2,25	1,1**	SC_6F_5
$C_6F_5SC(S)SCF_3$ (b)	hv	14,0	2,4 $a_F(3F) = 1,2$	0,55	$C(SCF_3)_2SCH_3$

*g = 2,0059; **g = 2,00657. Wenn nicht anders vermerkt, 0,1 molare Lösungen in Benzol; (a) in CCl (b) in Hexan.

keine Veränderung des Spektrums. Für das 1,2-Bis(pentafluorphenylthio)-1,1,2,2-tetrakis(trifluormethylthio)äthan ist dieses Ergebnis nicht überraschend, da die in Abschn. 2.2.9 behandelte ESR–Thermolyse dieser Verbindung gezeigt hat, daß erst ab 140 °C $C_6F_5SC(SCF_3)_2$-Radikale auftreten.

Da für $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ und $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ bei den angewendeten Temperaturen, wie durch die in Abschn. 3 behandelten ^{19}F-NMR-Untersuchungen gezeigt wurde, die Thermolyse im Gegensatz zum relativ stabilen $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$ schon ziemlich rasch abläuft, kann geschlossen werden, daß die Thermolyse dieser Verbindungen nicht über die Spaltung der C-C-Bindung stattfindet.

Wie erwartet, erhält man bei der Photolyse von $C_6F_5SC(S)SCF_3$ in Gegenwart von PBN das Spin-Addukt des $(CF_3S)_2C(SC_6F_5)$-Radikals (Abb. 23), dessen ESR-Daten mit dem $(CF_3S)_3C$-Addukt nahezu identisch sind. Dieses Ergebnis ist eine zusätzliche Bestätigung für die Eignung von PBN zum Abfangen von $(R_fE)_2(R'_fE')C$-Radikalen.

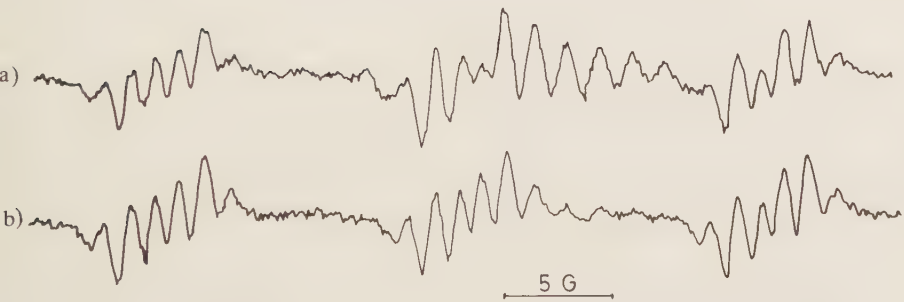


Abb. 23: Photolyse von $C_6F_5SC(S)SCF_3$ in Gegenwart von PBN: *$(CH_3)_3C\text{-}N(\dot{O})\text{-}CH(C_6H_5)C[(SCF_3)_2SC_6F_5]$*

a: ESR-Spektrum nach 44 Min. Bestrahlung mit einer TQ-150-Lampe

b: ESR-Spektrum unmittelbar nach Abschalten der Lampe

2.3.2 Spin-trapping mit 2-Nitroso-2-methylpropan

Als Alternative zum Phenyl-tert-butylnitron (PBN) wurde 2-Nitroso-2-methylpropan (Nitroso tert-butan = NtB)[35,81] für die Spin-trapping-Experimente verwendet.

Wie von Lagercrantz et al. (vgl. Lit. 81 und dort zitierte Literatur) gezeigt wurde, hat NtB gegenüber anderen Nitrosoverbindungen bei der Verwendung als Radikalfänger, gemäß

$$R'NO \quad + \quad R\cdot \quad \longrightarrow \quad R'\text{-}N(\dot{O})\text{-}R$$

zum ersten den Vorteil, daß in den meisten Fällen keine störende Hyperfeinaufspaltung durch die tert. Butylgruppe beobachtet wird, (für R' = Aryl kommt es zu stark störender Überlappung durch die aromatischen Protonen) und zum zweiten liegt für NtB das Monomer-Dimer-Gleichgewicht günstig. Viele aliphatische Nitrosoverbindungen liegen nämlich als inaktive Dimere vor, die erst thermisch oder photolytisch gespalten werden müssen, um sie zum Abfangen von Radikalen benutzen zu können.

Gegenüber dem PBN hat NtB den *Vorteil*, daß aus dem NtB-Addukt im allgemeinen mehr Information über das abgefangene Radikal zu entnehmen ist:

- Alkyl- und Arylradikale zeigen Proton-Hyperfeinaufspaltung
- Radikale mit Kernspin $\neq 0$ zeigen charakteristische Hyperfeinaufspaltung
- Die Stärke der Stickstoff-Hyperfeinkopplung ist charakteristisch:

  13 - 16 G für Dialkylnitroxyle[82]

  27 - 28 G für Alkoxyalkylnitroxyle[83]

  17 - 18,5 G für Thiylalkylnitroxyle[84]

  7 - 8,5 G für Acylalkylnitroxyle[83b]

Folgende *Nachteile* von NtB sind für die vorliegende Arbeit von Bedeutung:

Die Photolyse oder Thermolyse von NtB führt zu Di-tert-butylnitroxid

$$(CH_3)_3C\text{-}N(\dot{O}) \xrightarrow[\text{oder } \Delta]{h\nu} NO \quad + \quad (CH_3)_3C\cdot \quad \longrightarrow \quad [(CH_3)_3C]_2N\dot{O}$$

Dies kann zu problematischen Überlappungen der Spektren führen und ist besonders kritisch wenn die Konzentration des Spin-Addukts gering ist. In diesem Fall muß man sich auch vor Verwechslungen mit den ^{13}C-Satelliten des Di-tert-butylnitroxyls hüten. Lagercrantz[81] hält als generellen Trend der Spin-trapping-Experimente mit NtB fest, daß kleine und kurzlebige Radikale leichter abgefangen werden als große und persistente bzw. stabilisierte Radikale. Ein negatives Resultat eines Spin-trapping-Experimentes ist kein zweifelsfreier Beweis für die Abwesenheit von freien Radikalen.

Zum Vergleich zwischen PBN und NtB sollen die ESR-Daten des CF_3-Addukts an beide Spin-trap gegenüber gestellt werden:

$(CH_3)_3C\text{-}N(\dot{O})\text{-}CH(C_6H_5)CF_3$

$a_N = 13{,}8$ G

$a_{\beta\text{-}H} = a_F(3F) = 1{,}54$[44)]

$(CH_3)_3\text{-}N(\dot{O})\text{-}CF_3$

$a_N = a_F(3F) = 12{,}05$ G[85)]

a_N = 13,8 – 14,1G

$a_{\beta\text{-}H} = a_F(3F) = 1{,}6$ G[d.A.)]

$a_N = a_F(3F) = 12{,}0 - 12{,}1$ G[d.A.)]

2.3.2.1 Photolyse von CF_3SSCF_3 in Gegenwart von Nitroso-tert.butan (NtB)

Eine Lösung von CF_3SSCF_3 in einer 0,01 molaren benzolischen Lösung von NtB zeigt bereits ohne Bestrahlung ein kräftiges ESR-Signal, dessen Intensität bei der Photolyse mit einer TQ-150-Lampe noch um fast eine Zehnerpotenz steigt.

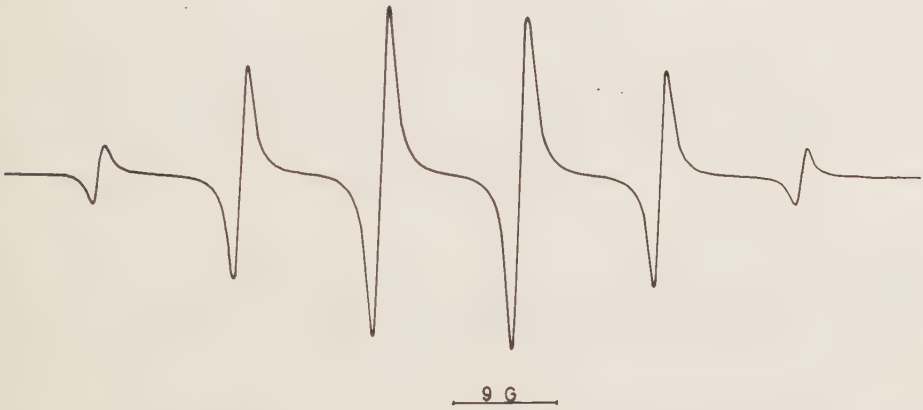


Abb. 24: ESR-Spektrum bei der Photolyse von CF_3SSCF_3 in Gegenwart von NtB (0,1 molare Lösung in Benzol)

Die beobachtete Hyperfeinaufspaltung erklärt sich durch eine zusätzliche Aufspaltung des N-Tripletts durch 3 äquivalente Fluoratome, wobei $a_N = a_F(3F) = 12{,}0$ (± 0,2 G). Daraus resultiert das 6-Linien-Signal mit einer theoretischen Intensitätsverteilung von 1 : 4 : 7 : 7 : 4 : 1. Diese Daten stimmen mit den von Klabunde[83)] für tert-Butyl-trifluormethylnitroxyl, $(CH_3)_3C\text{-}N(\dot{O})\text{-}CF_3$, angegebenen überein. Der Beweis für die Identität des ESR-Spektrums der Abb. 24 mit dem CF_3-NtB-Addukt wurde durch die Photolyse von CF_3J in Gegenwart von $Bu_3SnSnBu_3$ und NtB geliefert, bei der ein identisches ESR-Spektrum erhaltem wurde (Daten siehe Tabelle 8), das jedoch auch ein starkes Signal von $(Me_3\dot{C})_2N\dot{O}$ (a_N = 15,3 G) zeigte. *NtB verhält sich also bezüglich CF_3SSCF_3 analog zum PBN*: Beide Spin-trapps fangen bei Raumtemperatur nur das CF_3-, nicht aber das CF_3S-Radikal ab.

2.3.2.2 Versuche zur Addition eines Trifluormethylthiylradikals an NtB

Als Alternativen zur Erzeugung eines CF_3S-Radikals (siehe auch Abschn. 2.3.1.2) wurden hier folgende Verbindungen des Typs CF_3S-R untersucht:

a) *Trifluormethylsulfenylbromid, CF_3SBr*

Wie schon die Instabilität dieser bisher weniger untersuchten[75] Verbindung zeigt, ist die S-Br-Bindung schwächer als die S-Cl-Bindung im CF_3SCl. Problematisch ist die Verunreinigung dieser zusätzlichen Verbindung durch CF_3SSCF_3. Daher wurde die Substanz unmittelbar vor dem ESR-Versuch durch Kodestillation gereinigt.

b) *Bis(trifluormethylthio)quecksilber, $Hg(SCF_3)_2$*

Bei der UV-Photolyse von $Hg(SCF_3)_2$ wurde bei 77 K von Bolman et al.[76] das CF_3S-Radikal in einer Matrix ESR-spektroskopisch untersucht.

c) *Tris(trifluormethylthio)amin, $N(SCF_3)_3$* (siehe Abschn. 2.3.1.2)

zu a) Das ESR-Spektrum von CF_3SBr in einer 0,01 molaren benzolischen Lösung von NtB zeigt neben den Signalen des CF_3-Addukts eine Vielzahl weiterer Absorptionslinien, die jedoch nicht zugeordnet werden können. Bei der Photolye wächst die Intensität des CF_3-$N(\dot{O})C(CH_3)_3$ stark an, einige der ursprünglich vorhandenen Linien bleiben bestehen. Bemerkenswert ist, daß das Signal des $(Me_3C)_2N\dot{O}$ in dem ESR-Spektrum nicht aufzufinden ist.

zu b) Neben einem sehr breiten (ΔH_{pp} = 15,3 G) Signal des Quecksilbers findet man im System $(CF_3S)_2Hg/NtB/C_6H_6$ das Triplett (a_N = 15,3 G) des Di-tert-butylnitroxyls sowie einige schwächere Signale, die nicht zugeordnet werden können. Bei der Photolyse verschwinden diese Signale, während die Konzentration des Di-tert-Butylnitroxyls steigt.

zu c) Eine Lösung von $N(SCF_3)_3$ und NtB in Hexan oder Benzol zeigt kein ESR-Signal. Da auch das Signal des freien $N(SCF_3)_2$-Radikals nicht beobachtet werden konnte, muß in der Lösung eine schnelle Abfangreaktion stattfinden, die zu diamagnetischen Produkten führt.

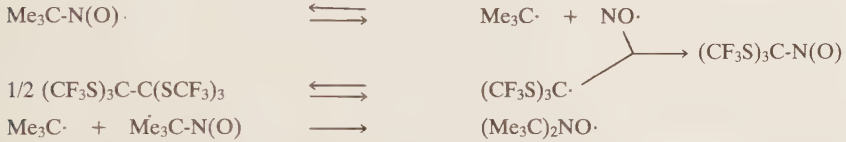
Es ist nicht gelungen, das CF_3S-NtB-Addukt $(CH_3)_3N(\dot{O})SCF_3$ bei Raumtemperatur ESR-spektroskopisch zu beobachten.

2.3.2.3 Photolyse von Tetrakis(trifluormethylthio)methan und Homolyse von Hexakis(trifluormethylthio)äthan in Gegenwart von NtB

Das ESR-Spektrum einer Lösung von $(CF_3S)_4C$ und NtB in Benzol (0,1 M) zeigt vor der Bestrahlung ein Triplett mit a_N = 6,8 G, das sich mit dem Spektrum eines zweiten Radikals überlappt. Beide können nicht zugeordnet werden, stören das Experiment jedoch wenig, da sie beim Beginn der Photolyse rasch verschwinden. Nach einer Bestrahlungszeit von ca. 10 min. besteht das ESR

Spektrum der Lösungen aus dem Signal des CF_3-N(Ȯ)CMe_3 (a_N = 11,9 G) und dem $(Me_3C)_2N\dot{O}$ (a_N = 15,2 G). Für ein Addukt des $(CF_3S)_3C\cdot$ sind keine Hinweise vorhanden.

Eine Lösung von $(CF_3S)_3C$-$C(SCF_3)_3$ in NtB in Benzol zeigt neben einem schwachen Signal des freien $(CF_3S)_3C$-Radikals nur das bekannte Triplett des $(Me_3C)_2N\dot{O}$ (a_N = 15,1 G). Während der Aufnahme des ESR-Spektrums steigt die Konzentration des Di-tert-butylnitroxyls merklich an. Offenbar wird in diesem System kein $(CF_3S)_3C$-N(Ȯ)CMe_3 gebildet. Die im Vergleich zum System $(CF_3S)_3C$-$C(SCF_3)_3$/PBN geringe Konzentration an freien $(CF_3S)_3C\cdot$ (vgl. Abb. 20), sowie die Zunahme der Konzentration an $(Me_3C)_2N\dot{O}$, deutet darauf hin, daß ersteres Radikal zu einer diamagnetischen Spezies in einer solchen Weise abreagiert, daß letzteres gebildet wir. Eine solche Reaktion könnte etwa nach folgendem Schema ablaufen:



Diese Vorstellung wird gestützt von der Beobachtung[86], daß beim Einleiten von NȮ in eine Lösung von $(CF_3S)_3C$-$C(SCF_3)_3$ das ESR-Signal des $(CF_3S)_3C\cdot$ verschwindet. Das entstandene Abfangprodukt konnte in präparativen Versuchen isoliert und charakterisiert werden[86].

2.3.2.4 Photolyse von Bis(trifluormethyl)diselan und Tetrakis(trifluormethylseleno)methan in Gegenwart von NtB

Eine Lösung von $CF_3SeSeCF_3$ in NtB/Benzol (0,1 M) zeigt vor der Bestrahlung im wesentlichen ein nicht zugeordnetes Triplett mit a_N = 7,7 G. Im Verlauf der Photolyse wird dieses Signal kleiner und es entstehen die bekannten Radikale $CF_3N(\dot{O})CMe_3$ (a = 12,1 G) und $(Me_3C)_2N\dot{O}$ (a = 15,3 G). $CF_3SeSeCF_3$ verhält sich insofern etwas anders als das CF_3SSCF_3 gegenüber NtB, als im Falle der Schwefelverbindung nur das CF_3-Addukt beobachtet werden kann, und zwar in wesentlich höheren Konzentrationen (ca. 2 Zehnerpotenzen). Eine Lösung von $(CF_3Se)_4C$ in NtB-Benzol zeigt vor der Bestrahlung ein wegen der Überlappung der vorliegenden Radikale kompliziertes ESR-Spektrum. Beim Beginn der Bestrahlung nimmt die Radikalkonzentration rasch ab und nach 8 min. ist kaum noch eine ESR-Absorption zu beobachten. Diese Experimente zeigen, daß NtB zum Spin-trapping der Radikale $(CF_3S)_3C\cdot$ und $(CF_3Se)_3C\cdot$ ungeeignet ist.

2.3.2.5 Photolyse von Bis(pentafluorphenylthio)disulfan in Gegenwart von NtB

Eine Lösung von $C_6F_5SSC_6F_5$ und NtB in Hexan zeigt bei RT vor der Bestrahlung kein ESR-Spektrum. Bei der Photolyse beobachtet man das Auftreten von Tripletts (a_N = 21,3 G, a_F = 1,9 G), das nach ca. 10 Min. seine Sättigungskonzentration erreicht hat.

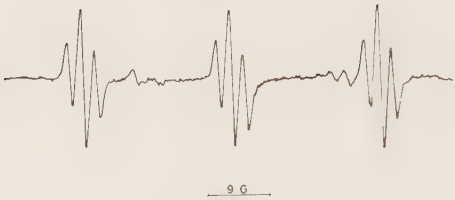


Abb. 25: ESR-Spektrum bei der Photolyse von $C_6F_5SSC_6F_5$ in Gegenwart von NtB

Während das große Signal sofort nach dem Abschalten verschwindet, ist das kleine Signal (a_N = 15,1 G) persistent und wird dem $(Me_3C)_2NO\cdot$ zugeordnet. Das beobachtete Spin-Addukt wird dem

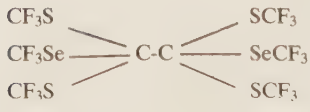
$C_6F_5S\text{-}N(\dot{O})\text{-}CMe_3$ $\quad a(N) \quad : \quad 21{,}3G$

$\quad a(F_o) \quad : \quad 1{,}9G$

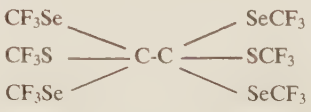
zugeordnet. Die Triplettaufspaltung wird durch Kopplung mit den beiden o-Fluoratomen hervorgerufen. Die Tatsache, daß das p-Fluoratom nicht an der Hyperfeinaufspaltung teilnimmt, zeigt, daß „Through-space"–Kopplung vorliegt. Die Stickstoff-Hyperfeinkopplung ist größer als es für Thiyl-Addukte üblich ist (vgl. Lit. 84 und 67) : 17 – 18,5 G, jedoch wurden in der Literatur noch keine Perfluororganylthio-tert-butylnitroxyle beschrieben.

2.3.3 Zusammenfassende Diskussion der Spin-trapping-Experimente

In den Tabellen 7 und 8 sind die Ergebnisse der Spin-trapping-Experimente mit PBN und NtB zusammengefaßt. Es wurde gezeigt, daß PBN ein geeignetes Substrat zum Abfangen von $(R_fE)_2R'_fE'C$-Radikalen (R_f, $R'_f = CF_3$ oder C_6F_5, E,E' = S, Se) ist. Die Tatsache, daß für die Äthanderivate



und



keine entsprechenden Spin-Addukte beobachtet wurden, beweist, daß die Thermolyse nicht über die Spaltung der C-C-Bindung verläuft. Weiter wurde gezeigt, daß NtB kein Spin-Addukt mit $\dot{C}(SCF_3)_3$ bildet, sondern unter Bildung von $(CF_3S)_3C\text{-}NO\cdot$ und $[(CH_3)_3C]_2NO\cdot$ reagiert. Insofern kann man diesen Experimenten einen Hinweis entnehmen, daß die Thermolyse von $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ und den Selenhomologen nach einem verschiedenen Mechanismus abläuft, denn Lösungen der beiden Selenverbindungen in Gegenwart von NtB verhalten sich nicht wie das System $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$/NtB.

Tabelle 8: ESR-Daten der NtB-Spin-Addukte $(CH_3)_3C\text{-}N(\dot{O})\text{-}R$

Substrat	Methode	Hyperfeinaufspaltung a_N [G]	H_{pp} [G]	R
CF_3SSCF_3	hν	12,0(±0,2)=a(F,3F)	1,2 ± 0,1	CF_3
$CF_3J/Bu_3SnSnBu_3$	hν	12,1(±0,2)=a(F,3F)	1,2 ± 0,1	CF_3
CF_3SBr	hν	12,1(±0,8)=a(F,3F)	1,1 ± 0,1	CF_3
$Hg(SCF_3)_2$	hν	15,3	1,0 ± 0,1	$C(CH_3)_3$
$N(SCF_3)_3$[a]	hν,Δ	kein Radikal		
$(CF_3S)_4C$	hν	11,9(±0,2)=a(F,3F)	1,3 ± 0,1	CF_3
	hν	15,2(±0,2)	0,9	$C(CH_3)_3$
$(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$	Δ	15,1(±0,2)	1,0 ± 0,1	$C(CH_3)_3$
$CF_3SeSeCF_3$	hν	12,1	1,0 ± 0,1	CF_3
	hν	15,3	0,8 ± 0,1	$C(CH_3)_3$
$(CF_3Se)_4C$	hν	kein Radikal		
$C_6F_5SSC_6F_5$[a]	hν	21,3 $a(F_o)$ = 1,9	0,8 ± 0,1	SC_6F_5

Wenn nicht anders vermerkt, in benzolischer Lösung (0,1 oder 0,01 M),Δ = RT ohne Bestrahlung, a = in Hexan (0,001 M)

3 Thermolyse der Äthanderivate $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ und $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$

Verfolgt man die Thermolyse der beiden Äthanderivate in einer Lösung aus Benzol/Hexafluorbenzol mittels der ^{19}F-NMR-Spektroskopie, so beobachtet man in beiden Fällen, daß neben den entsprechenden Äthylderivaten nur $CF_3SeSeCF_3$ gebildet wird, nicht aber CF_3SSCF_3 oder das gemischte CF_3SeSCF_3:

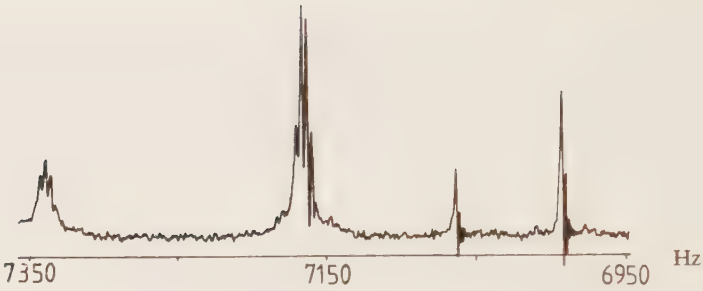


Abb. 26: ^{19}F-NMR-Spektrum einer teilweise pyrolysierten Lösung von $(CF_3S)_2(CF_3Se)C$-$C(SCF_3)_2(SeCF_3)$

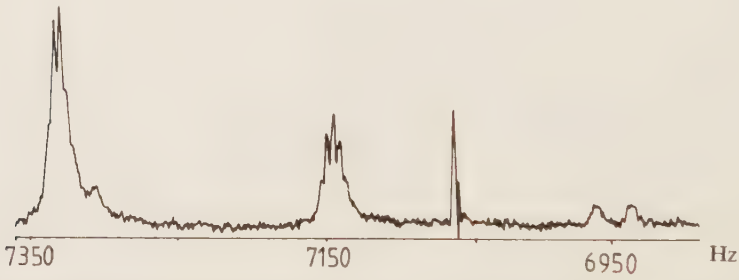
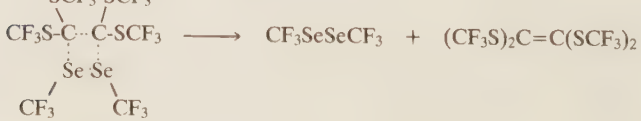


Abb. 27: ^{19}F-NMR-Spektrum einer teilweise pyrolysierten Lösung von $(CF_3Se)_2(CF_3S)C$-$C(SeCF_3)_2(SCF_3)$

Nachdem im vorigen Abschnitt eine zum Zerfall des $(CF_3S)_3C$-$C(SCF_3)_3$ analoge Spaltung de
C-C-Bindung ausgeschlossen werden konnte, denkt man unwillkürlich, daß die Äthane in einer
synchronen Schritt Bis(trifluormethyl)diselan eliminieren können, z.B.



Ein solcher „four center transition state" wird z.B. für den Zerfall von β-Trifluoräthylsilan angenommen[87]:

$$CF_3\text{-}CH_3\text{-}Si\lesssim \longrightarrow \quad F_2C\cdots CH_2 \quad \longrightarrow \quad CF_2{=}CH_2 \; + \; F\text{-}Si\lesssim$$

$$F\cdots Si$$

$$E_A = 47{,}24 \text{ kcal/mol}$$

Zerfallen die Äthanderivate nach diesem Synchronmechanismus, so ist eine Reaktion 1. Ordnung zu erwarten. Für den Fall des $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ wurden kinetische Messungen durchgeführt. Das $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ ist noch schlechter löslich als das $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$, dessen Löslichkeit in Chlorbenzol bei RT. ca. 0,02 mol/l beträgt, und weist eine noch geringere thermische Stabilität auf. Während beim Bis-seleno-äthan nach einigen Stunden bei Raumtemperatur schon merkliche Zersetzung zu beobachten ist und bei 45-minütigem Erhitzen einer gesättigten Lösung auf 36,5 °C laut ^{19}F-NMR schon ca. 24 % der Ausgangssubstanz verschwunden sind, ist bei der Tetrakis-seleno-Verbindung selbst nach 17-stündigem Erhitzen ein solcher Umsatz noch nicht erreicht. Die Reaktion wird am besten ^{19}F-NMR-spektroskopisch über die Zunahme des $CF_3SeSeCF_3$ verfolgt, da sich die Signale der CF_3Se-Gruppen des Ausgangsäthans mit denen des entstehenden Äthylens überlappen. Man vermißt die Integrale der Signale der CF_3S-Gruppen der Ausgangssubstanz und des $CF_3SeSeCF_3$ und berechnet die prozentuale Abnahme der Ausgangssubstanz, gemäß

$$\% \text{ Ausgangssubstanz} = \frac{h_S \cdot 100}{h_S + h_{Se}} ;$$

h_S : Integrationshöhe der CF_3S-Gruppen der Ausgangssubstanz
h_{Se}: Integrationshöhe von $CF_3SeSeCF_3$

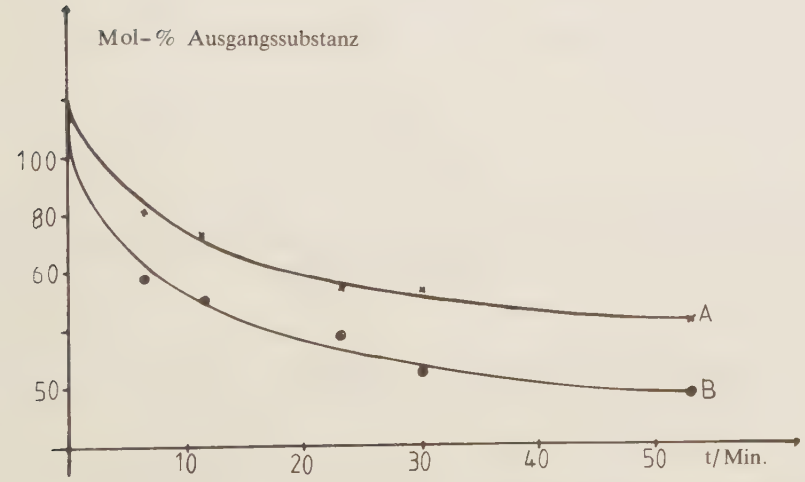


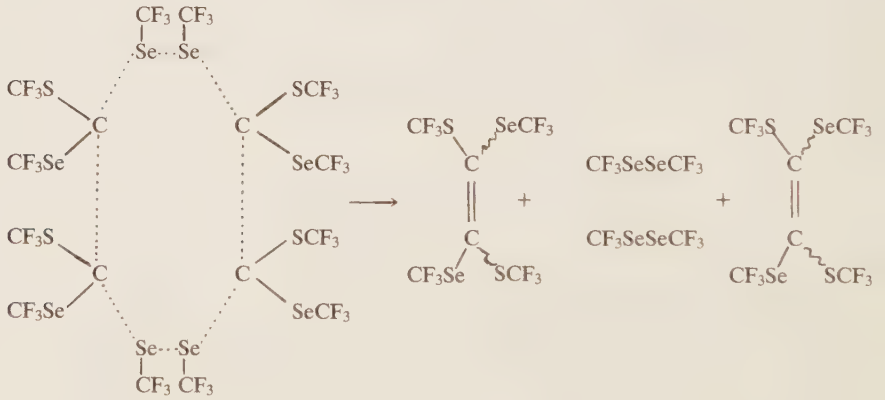
Abb. 28: Zeit-Umsatz-Kurve der Thermolyse von $CF_3S(CF_3Se)_2C\text{-}C(SeCF_3)_2SCF_3$ bei 56,0 ± 0,5 °C

Für die Messung wird reines, aus Pentan umkristallisiertes $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ verwendet, das in ein 10 mm NMR-Röhrchen eingewogen und in dem benötigten Volumen frisch destillierten Chlorbenzols aufgelöst wird. Bevor die Probe in den Thermostaten gestellt wird, spült man die Lösung 10 Min. lang mit Argon. Die thermolysierte Probe wird in einem Eisbad abgekühlt und bei Raumtemperatur vermessen. Durch Kontrollversuche wurde gezeigt, daß die Thermolyse der Ausgangssubstanz bei Raumtemperatur sehr langsam ist.

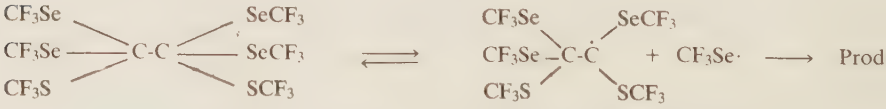
Die so erhaltenen Zeit-Umsatzkurven des Zerfalls von $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ bei 56,0 °C sind in Abb. 28 dargestellt. Wie man der Abbildung entnimmt, ist die Halbwertszeit konzentrationsabhängig, womit eine Reaktion 1. Ordnung auszuschließen ist. Für eine zuverlässige Bestimmung der Reaktionsordnung reichen die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Daten leider nicht aus. (Die Löslichkeit des $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ in Chlorbenzol ist relativ gering: ca. 0,02 mol/l bei RT).

Auf jeden Fall ist jedoch ein Synchronmechanismus der Thermolyse auszuschließen. Weitere mechanistische Möglichkeiten sind

a) eine bimolekulare Reaktion über einen achtgliedrigen Übergangszustand, gemäß



b) eine radikalische Reaktion unter Spaltung der C-Se-Bindung analog zu dem von Henkel[27] für die Thermolyse von $(CH_3)_3C\text{-}C(SCH_3)_3$ bewiesenen Mechanismus:



Falls eine radikalische Reaktion nach b) erfolgt, sollte sie durch Einwirkung von Kettenstartern, wie z.B. Azobisisobutyronitril (AIBN) beschleugnigt werden. Wie mit Hilfe der ^{19}F-NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte, beeinflußt AIBN die Thermolyse der beiden hier diskutierten Äthanderivate nicht signifikant. Ebensowenig konnte eine Reaktion mit den stabilen freien Radikalen Galvinoxyl, Diphenylpicrylhydrazyl oder dem Koelschen Radikal nachgewiesen werden (vgl. dazu Lit. 13 b)). Mit $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ lassen sich Abfangprodukte von Galvinoxyl und dem Koelschen Radikal isolieren und charakterisieren[24]!

Wie durch Kontrollexperimente gezeigt wurde, ist die langsame Abnahme der Extinktion im UV-Bereich in benzolischer Lösung nicht auf die Anwesenheit des Äthanderivates zurückzuführen, sondern auf die davon unabhängige Zersetzung der eingesetzten Radikalfänger. Auch dieser Befund spricht gegen eine radikalische Reaktion, womit ein Ablauf gemäß Schema b) auszuschließen wäre. Obwohl ein zwingender Beweis für einen bimolekularen Mechanismus nach a) in dieser Arbeit nicht erbracht werden konnte – dazu wären Kreuzungsversuche mit bisher unbekannten Verbindungen notwendig – lassen die hier gefundenen Ergebnisse einen solchen Reaktionsverlauf wahrscheinlich erscheinen. Die Substitution von zwei oder vier Schwefelatomen im $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ durch Selen führt also zu einem völlig verschiedenen chemischen Verhalten.

Die Destabilisierung des Grundzustandes im $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ durch sterische Effekte (*Back-Strain*[167] und *Front-Strain*[167,168], die neben der elektronischen Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes zur Erniedrigung der C-C-Bindungsdisssoziationsenergie beiträgt, wird offenbar nicht durch den sterischen Anspruch des Schwefels verursacht, sondern durch die Abstoßung der CF_3-Gruppen. Ersatz von Schwefel durch Selen führt zur Vergrößerung des Abstandes der CF_3-Gruppen und stärkt damit die C-C-Bindung, wodurch ein anderer Zerfallsmechanismus induziert wird.

4 Darstellung der Ausgangssubstanzen für die Radikalerzeugung

4.1 Darstellung von Perfluororganyl-thio/seleno-carbonaten des Typs $R_fEC(S)E'R'_f$, wo R_f = CF_3 oder C_6F_5, E = S oder Se

Aufgrund des stark polaren Charakters der C=S-Bindung und dem im Vergleich zur C=O-Gruppe schwächeren π-Bindungsanteil (weniger effektive Überlappung $2p_C/3p_S$ relativ zu $2p_C/2p_O$)[163] reagieren Thiocarbonylverbindungen mit nucleophilen Agenzien im allgemeinen rascher als die entsprechenden Carbonylverbindungen. Bei den Thiocarbonylchloriden und -bromiden führt der Angriff eines Anions zur nucleophilen Substitution, da das Halogenidion aufgrund seiner geringen Basizität eine gute Abgangsgruppe ist.

Dementsprechend wurden alle in dieser Arbeit dargestellten $R_fEC(S)E'R'_f$ aus den entsprechenden Thiocarbonylhalogeniden durch nucleophile Substitution mittels $M^{II}(ER_f)_2$ (M = Hg^{II} oder Pb^{II}) erhalten.

Im Folgenden werden die einzelnen Darstellungsverfahren behandelt.

4.1.1 *Se,Se*-Bis(trifluormethyl)diselenothiocarbonat, $(CF_3Se)_2C{=}S$

Das $(CF_3Se)_2C{=}S$ wurde von Haas et al.[25] in einer mehrstufigen Synthese dargestellt.

$$FC(S)Cl \xrightarrow{(CF_3Se)_2Hg} FC(S)CF_3 \xrightarrow{BCl_3} ClC(S)SeCF_3$$
$$ClC(S)SeCF_3 \xrightarrow{(CF_3Se)_2Hg} (CF_3Se)_2C{=}S$$

In dieser Arbeit wurde erstmals die nucleophile Substitution des Chlors im Thiophosgen mittels $(CF_3Se)_2Hg$ durchgeführt:

$$Cl_2C{=}S + 2\,(CF_3Se)_2Hg \longrightarrow (CF_3Se)_2C{=}S + HgCl(SeCF_3)$$

Beim Einsatz stöchiometrischer Mengen beider Reagenzien läuft die Reaktion bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel innerhalb von drei Tagen glatt ab. Um die durch Sonnenlicht induzierte [2 + 2]-Cycloaddition des $Cl_2C{=}S$ zum 1,3-Dithietan[164] zu vermeiden, läßt man das Reaktionsgemisch im Dunkeln stehen.

Durch fraktionierte Kondensation erhält man das gewünschte Produkt in Ausbeuten von ca. 80 % d. Th.. Laut GC-Analyse ist das Rohprodukt hauptsächlich durch $CF_3SeSeCF_3$ verunreinigt, was aber bei der präparativen Photolyse (vgl. Abschn. 4.2) nicht stört.

4.1.2 *S,Se*-Bis(trifluormethyl)dithioselenocarbonat, $CF_3SeC(S)SCF_3$

Zur Darstellung dieser Substanz kann man ein entsprechendes Thiocarbonylhalogenid entweder mittels $(CF_3Se)_2Hg$ oder $(CF_3S)_2Hg$ nucleophil substituieren:

Umsetzung stöchiometrischer Mengen $CF_3SC(S)Br$[26] und $(CF_3Se)_2Hg$ bei 0 °C (ohne Kühlung führt die freiwerdende Reaktionswärme zur partiellen Thermolyse des Hg-Salzes unter Bildung von $CF_3SeSeCF_3$, wodurch die Ausbeute verringert wird) liefert ein tiefrot gefärbtes Rohprodukt in 86 %-iger Ausbeute:

$$CF_3SC(S)Br + (CF_3Se)_2Hg \longrightarrow CF_3SeC(S)SCF_3 + HgBr(SCF_3)$$

Diese Reaktion ist ein weiteres Beispiel für die erhöhte Elektrophilie einer Thiocarbonylverbindung gegenüber der entsprechenden Carbonylverbindung: $CF_3SC(O)Br$ reagiert erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 130 °C mit $(CF_3Se)_2Hg$ zum $CF_3SC(O)SeCF_3$[88].

Um durch Einsatz von $(CF_3S)_2Hg$ die Titelverbindung zu synthetisieren, bietet sich als Elektrophil das $CF_3SeC(S)Cl$[25] an:

$$CF_3SeC(S)Cl + (CF_3S)_2Hg \longrightarrow CF_3SeC(S)SCF_3 + HgCl(SCF_3)$$

Auch diese Reaktion verläuft stark exotherm und liefert bei entsprechender Kühlung (Eisbad oder Kühlschrank) das gewünschte Produkt in Ausbeuten von etwa 81 % d.Th..

Das durch fraktionierte Kondensation an der Vakuumlinie gewonnene Produkt enthält zwar geringe Mengen (~10 %) Verunreinigungen – hauptsächlich $CF_3SeSeCF_3$ – ist jedoch für die präparative

Photolyse (Abschn. 4.2) direkt einsetzbar. Die analytische Probe wurde durch gaschromatographische Reinigung erhalten.

Im ^{19}F-NMR-Spektrum des $CF_3SeC(S)SCF_3$ ist keine Kopplung der CF_3-Gruppen zu beobachten. Das ^{77}Se-NMR-Spektrum zeigt die Aufspaltung durch zwei verschiedene CF_3-Gruppen:

Abb. 29: ^{77}Se-NMR-Spektrum von $CF_3SeC(S)SCF_3$

Die chemische Verschiebung des Quartetts von Quartetts beträgt $\delta(^{77}Se) = 972{,}6$ ppm (gegen Me_2Se) und die Kopplungskonstanten sind: $^2J_{SeF} = 15{,}9$ Hz, $^4J_{SeF} = 3{,}7$ Hz. Das Massenspektrum zeigt nur einen schwachen Molekülpeak (2 % rel. Int.) und weist als Basispeak die Massenzahl 145 ($CF_3SC(S)^+$) aus. Auch das ^{13}C-NMR-, IR- und UV-Spektrum stehen im Einklang mit der Struktur des Produkts (siehe exp. Teil).

4.1.3 Bis(trifluorphenyl)trithiocarbonat, $(C_6F_5S)_2C{=}S$

Analog zum $(C_6H_5S)_2C{=}S$[90] erhält man die perfluorierte Verbindung aus Thiophosgen und einem geeigneten Pentafluorthiophenolat. $Pb(SC_6F_5)_2$[91] wurde von Peach und Spinney[107] zur Synthese einer Reihe nicht-metallischer C_6F_5S-Verbindungen benutzt. Die gelbe Farbe des Bleisalzes erlaubt eine einfache optische Kontrolle der Reaktion, wenn Brom oder Chlor nucleophil substituiert werden.

Suspendiert man gemäß der Reaktionsgleichung

$$Pb(SC_6F_5)_2 + Cl_2C{=}S \longrightarrow (C_6F_5S)_2C{=}S + PbCl_2$$

die stöchiometrische Menge $Pb(C_6F_5)_2$ in einer Lösung von Thiophosgen in einem inerten Solvens wie Benzol oder Hexan, so erhält man nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur oder über Nacht in der Siedehitze einen weißen Niederschlag von $PbCl_2$, der einfach abfiltriert wird.

Im Massenspektrum des laut Dünnschichtchromatogramm aus zwei Substanzen bestehenden Produktgemisches erkennt man die Molekülpeaks von $C_6F_5SC(S)Cl$ und $(C_6F_5S)_2C{=}S$. Ein entsprechendes Zwischenprodukt $CF_3SeC(S)Cl$ wird bei der Reaktion stöchiometrischer Mengen $(CF_3Se)_2Hg$ und $Cl_2C{=}S$ (Abschn. 4.1.1) nicht beobachtet.

Zur Synthese des $(C_6F_5S)_2C{=}S$ empfiehlt es sich also, einen Unterschuß Thiophosgen zu verwenden, um das Gleichgewicht auf die Seite des Trithiocarbonats zu verschieben. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Sublimation im Ölpumpenvakuum erhält man auf diese Weise das reine $(C_6F_5S)_2C{=}S$ als gelben Feststoff (F : 80 – 82 °C) in ca. 50 %-iger Ausbeute (bezogen auf eingesetztes $Pb(SC_6F_5)_2$).

Im Massenspektrum ist der Molekülpeak recht schwach (6 %) und als Basispeak erscheint bei m/e = 243 das $C_6F_5SC(S)^+$-Fragment. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt das für Pentafluorphenylgruppen typische Triplett (2 : 1 : 2) von Multipletts:

$\delta(F_o) = 130{,}5$ ppm $\quad \delta(F_m) = 160{,}3$ ppm $\quad \delta(F_p) = 146{,}5$ ppm (gegen CCl_3F).

Durch Einsatz eines großen Überschusses Thiophosgen wird die Wahrscheinlichkeit der Disubstitution herabgesetzt, so daß $C_6F_5SC(S)Cl$ als Hauptprodukt erhalten wird:

$$Pb(SC_6F_5)_2 + 2\ Cl_2C{=}S \longrightarrow 2\ C_6F_5SC(S)Cl + PbCl_2$$

Verwendet man den – entsprechend der Stöchiometrie der obigen Reaktionsgleichung – 10-fachen Überschuß Thiophosgen, gelingt es nach 16 Stunden in siedendem Pentan, anschließender Aufarbeitung und Kurzwegdestillation im Wasserstrahlvakuum, das $C_6F_5SC(S)Cl$ als gelb-oranges Öl in ca. 60 %-iger Ausbeute (bezogen auf Pb-Salz) zu isolieren.

Dieses Thiocarbonylchlorid ist durch den stabilisierenden Einfluß der C_6F_5S-Gruppe (vgl. Lit. 26 zur Substituentenabhängigkeit der Stabilität von Thiocarbonylverbindungen) weder besonders licht- oder hydrolyseempfindlich und kann ohne besondere Vorkehrungen gehandhabt werden.

Die ^{19}F- und ^{13}C-NMR-Spektren ähneln denen des $(C_6F_5S)_2C{=}S$ und sind zusammen mit den IR-, UV- und MS-Daten im exp. Teil angegeben. Eindeutig identifiziert wird die Substanz durch ihr Massenspektrum, das bei m/e = 280/278, entsprechend der Isotopenverteilung des Chlors, den Molekülpeak zeigt.

4.1.4 Pentafluorphenyl-trifluormethyl-trithiocarbonat, $C_6F_5SC(S)SCF_3$

Dieser gemischte Trithiokohlensäureester wurde durch Umsetzung des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen $C_6F_5SC(S)Cl$ mit $(CF_3S)_2Hg$ erhalten:

$$C_6F_5SC(S)Cl + (CF_3S)_2Hg \longrightarrow C_6F_5SC(S)SCF_3 + Hg(SCF_3)Cl$$

Die nucleophile Substitution läuft in einem inerten Lösungsmittel wie Pentan bei Raumtemperatur glatt ab. Nach 16 Stunden Reaktionsdauer ist im Gaschromatogramm keine Ausgangssubstanz mehr nachzuweisen.

Da bei der Aufarbeitung überschüssiges $(CF_3S)_2Hg$ mit gasförmigem HCl als $HgCl_2$ ausgefällt und abgetrennt werden muß, liegt es nahe, die Menge des eingesetzten $(CF_3S)_2Hg$ um die Hälfte zu reduzieren. Ein Ansatz dieser Stöchiometrie zeigt jedoch nur eine 50 %-ige Umsetzung; d.h. auch hier tauscht das Hg-Salz nur eine SCF_3-Gruppe aus.

Man erhält das $C_6F_5SC(S)SCF_3$ als stabile rote Flüssigkeit, die durch Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt werden kann ($Kp_{0,8}$ 70 °C) in ca. 70 %-iger Ausbeute. Das Massenspektrum zeigt bei m/e = 344 den Molekülpeak (9 % rel. Häufigkeit). Die spektroskopischen Daten sind im exp. Teil aufgelistet und bestätigen die Konstitution des $C_6F_5SC(S)SCF_3$.

4.1.5 *S*-Pentafluorphenyl-*Se*-trifluormethyldithioselenocarbonat, $C_6F_5SC(S)SeCF_3$

Völlig analog zu der im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Synthese des $C_6F_5SC(S)SCF_3$ erhält man die Titelverbindung gemäß:

$$C_6F_5SC(S)Cl + (CF_3Se)_2Hg \longrightarrow C_6F_5SC(S)SeCF_3 + Hg(SeCF_3)Cl$$

Auch diese Reaktion läßt sich gaschromatographisch gut verfolgen. Überschüssiges Hg-Salz wird ebenfalls mit gasförmigem HCl aus der Pentanlösung ausgefällt und abgetrennt. Die Reinigung der Substanz erfolgt durch Kondensation an einen mit flüssigem N_2 gefüllten Kühlfinger. Man erhält das rote Öl mit dem Brechungsindex $n_D^{21} = 1{,}5430$ in einer Ausbeute von 76 %, bezogen auf $C_6F_5SC(S)Cl$.

In einer alternativen Darstellungsweise kann man diese Verbindung durch nucleophile Substitution des Chlors im $CF_3SeC(S)Cl$[25] gewinnen:

$$2\ CF_3SeC(S)Cl + Pb(SC_6F_5)_2 \longrightarrow 2\ C_6F_5SC(S)SeCF_3 + PbCl_2$$

Auch diese Reaktion läuft in einem inerten Lösungsmittel (Pentan oder Petroläther) schon bei Raumtemperatur ab. Nachdem die Suspension über Nacht gerührt wurde, ist die gelbe Farbe $Pb(SC_6F_5)_2$ verschwunden und die Lösung rot gefärbt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen $PbCl_2$ und Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen roten, viskosen Rückstand in 82 %-iger Ausbeute, der (wie oben beschrieben) durch Kondensation gereinigt wird.

Vorteil dieser zweiten Darstellungsmethode ist die dadurch vereinfachte Aufarbeitung, daß die HCl-Einleitung zur Vernichtung von überschüssigen $(CF_3Se)_2Hg$ entfällt.

Bei der Reinigung des nach der zweiten Methode hergestellten $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ bleibt ein gelber Farbstoff zurück, der mittels DC- und ^{19}F-NMR-Analyse durch Vergleich mit authentischer Substanz als $(C_6F_5S)_2C{=}S$ identifiziert wurde. Offenbar genügt die Nucleophilie des $C_6F_5S^-$, um eine CF_3Se-Gruppe zu substituieren. Hier liegt wiederum ein Vorteil der ersten Methode, denn ein Austausch der C_6F_5S-Gruppe durch eine $SeCF_3$-Gruppe konnte nicht beobachtet werden. Das Massenspektrum des $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ zeigt den M^+-Peak in geringer Intensität. Die spektroskopischen Daten (IR, UV, MS und NMR sind im exp. Teil aufgelistet) entsprechen den Erwartungen. gen.

4.2 Präparative Photolyse von $R_fEC(S)E'R'_f$, wo $R_f,R'_f = CF_3$ und/oder C_6F_5 und E,E' = S, SS und/oder Se

Wie im Abschnitt 2 gezeigt wurde, lassen sich bei der Photolyse von $R_fEC(S)E'R'_f$ die Radikale $R_fE\text{-}\dot{C}(SCF_3)E'R'_f$ ESR-spektroskopisch nachweisen. Ausnahmen sind das $(C_6F_5S)_2C{=}S$, bei dessen Photolyse kein Radikal beobachtet wird und das $(CF_3SS)_2C{=}S$, bei dessen Photolyse das symmetrische $(CF_3SS)_3C$-Radikal nachgewiesen wurde.

Wenn es gelingt, Versuchsbedingungen zu finden, unter denen die oben angesprochenen Methylradikale eine genügend lange Lebensdauer besitzen, um dimerisieren zu können, sollte sich die Photolyse von $R_fEC(S)E'R'_f$ gemäß

$$R_fEC(S)E'R'_f \xrightarrow{h\nu} CF_3S\text{-}\underset{\underset{E'R'_f}{|}}{\overset{\overset{ER_f}{|}}{C}}\text{---}\underset{\underset{E'R'_f}{|}}{\overset{\overset{ER_f}{|}}{C}}\text{-}SCF_3$$

zur Synthese der entsprechenden hexasubstituierten Äthanderivate eignen.

Ausführliche Untersuchungen der Photolyse von $(CF_3S)_2C{=}S$[19] zeigten, daß Anregung des n-π*-(299 nm) und des n-σ*-(259 nm)-Übergangs zur Bildung von $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ führen. Zur Synthese des $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ erwies sich die Bestrahlung mit Licht des Wellenlängenbereichs $\lambda_{max} = 300$ nm in siedendem Hexan am günstigsten[13].

Wie den in der Tabelle 13 aufgelisteten UV-Daten der Verbindungen $R_fEC(S)E'R'_f$ entnommen werden kann, liegt der n-π*-Übergang zwischen 318 und 299 nm und der n-σ*-Übergang bei 279 bis 259 nm. Vorversuche mit dem leicht zugänglichen $(CF_3Se)_2C{=}S$ zeigten, daß bei Photolyse mit $\lambda_{max} = 300$ nm das entsprechende Äthanderivat entstanden war, während bei $\lambda_{max} = 254$ nm und $\lambda_{max} = 350$ nm kein zufriedenstellendes Resultat erzielt wurde.

Die im Folgenden beschriebenen präparativen Photolysen wurden daher alle mit UV-Licht des Wellenlängenbereichs $\lambda_{max} = 300$ nm durchgeführt.

4.2.1 Photolyse von $(CF_3Se)_2C{=}S$; Darstellung von $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$

Für die präparative Photolyse kann auch das mit $CF_3SeSeCF_3$ verunreinigte $(CF_3Se)_2C{=}S$ eingesetzt werden, denn das Diselan ist eines der Hauptprodukte der Reaktion.

Man arbeitet in 2 – 3 %-iger Hexanlösung, die durch Spülen mit Reinststickstoff oder Argon von gelöstem Sauerstoff befreit wird. Der Fortschritt der Reaktion läßt sich durch Probenahme und anschließende UV-spektroskopische oder ^{19}F-NMR-Analyse verfolgen. Die letztere Methode hat allerdings den Nachteil einer relativ geringen Empfindlichkeit: Man beobachtet im ^{19}F-NMR-Spektrum lediglich das Verschwinden der Ausgangssubstanz und das Auftreten eines Signals bei 38,3 ppm, das dem ^{19}F-NMR-Spektrum zuzurechnen ist.

Im UV-Spektrum erkennt man die Abnahme der Banden bei 273 und 315 nm, sowie das Auftreten einer neuen starken Bande bei 270 nm.

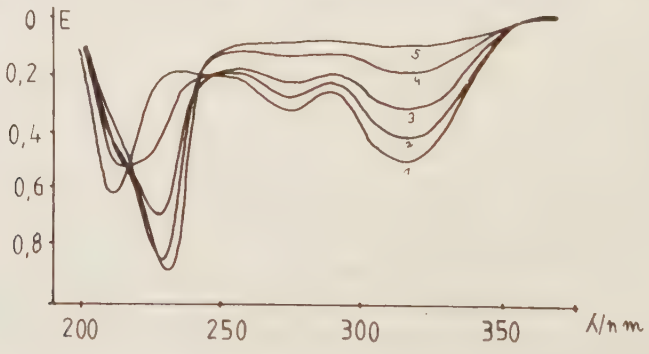


Abb. 30: UV-Spektrum bei der Photolye (300 nm) von $(CF_3Se)_2C{=}S$ in Hexan bei 45 °
1: t = 0 min; *2:* t = 23 min; *3:* t = 59 imin; *4:* t = 110 min; *5:* t = 160 min

Sowohl die ^{19}F-NMR- als auch die UV-Analyse zeigen übereinstimmend, daß nach einer Bestrahlungsdauer von 160 Min. kein $(CF_3Se)_2C{=}S$ mehr nachweisbar ist.

Im Vergleich zum $(CF_3S)_2C{=}S$ läuft also die Photolyse von $(CF_3Se)_2C{=}S$ wesentlich schneller ab: unter vergleichbaren Bedingungen sind nach ca. 6 Stunden Bestrahlungsdauer noch 50 % $(CF_3S)_2C{=}S$ vorhanden.

Für die präparative Photolyse ist es nicht sinnvoll, die Bestrahlung bis zum vollständigen Verschwinden der Ausgangssubstanz fortzusetzen, da durch die Zersetzung des Produkts die Ausbeute gemindert wird. Im vorliegenden Fall hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Photolyse abzubrechen, wenn noch etwa 20 % der Ausgangssubstanz vorhanden sind.

Beim Abkühlen der Reaktionslösung auf -80 °C kristallisiert das Dimere des $(CF_3Se)_2C(CF_3S)$-Radikals aus und kann in Ausbeuten von ca. 15 – 20 % isoliert werden. Die Konstitution des weißen, bei 122 – 123 °C unter Zersetzung schmelzenden Feststoffes ist durch die spektroskopischen Daten gesichert:

Im *^{19}F-NMR-Spektrum* (gegen CCl_3F) erscheint das Signal der CF_3Se-Gruppen bei 33,9 ppm als Quartett (J_{FF} = 4,0 Hz und das Signal der CF_3S-Gruppen bei 37,4 ppm als Septett (J_{FF} = 4,0 Hz).

Im *^{13}C-NMR-Spektrum* liegt das Quartett der CF_3Se-Gruppe bei 122,6 ppm (gegen TMS) mit $^1J_{CF}$ = 337,7 Hz und das Quartett der CF_3S-Gruppe bei 128,2 ppm mit $^1J_{CF}$ = 313,3 Hz. Ein kleines Singulett bei 63,8 ppm wird dem Äthan-Kohlenstoff zugeordnet.

Das *Massenspektrum* zeigt nicht den Molekülpeak, jedoch als charakteristisches Fragment bei m/e = 409 die Molekülhälfte, $(CF_3Se)_2C(SCF_3)^+$. Die *IR-Absorptionen* sind typisch für CF_3S- und CF_3Se-Verbindungen und sind zusammen mit den restlichen spektroskopischen Daten des Moleküls im exp. Teil aufgelistet.

Außer dem $CF_3SeSeCF_3$ konnte beim Ausfrieren der leicht flüchtigen Reaktionsprodukte in einer auf -120 °C gekühlten Falle noch das Monoselan CF_3SeCF_3 nachgewiesen werden. Um weitere Produkte der Reaktion zu identifizieren, wurde die nach dem Isolieren des $(CF_3Se)_2(CF_3S)C$-$C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ verbliebene Mutterlauge durch vorsichtiges Umkondensieren vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende braune Öl erwies sich wie erwartet als kompliziertes Gemisch von Zersetzungsprodukten, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte.

Bei der Vakuumdestillation dieses Rückstandes destilliert bei Kp_1 50 – 60 °C eine gelbe Flüssigkeit über, die nur ein Hauptprodukt (Gehalt laut GC etwa 80 %) enthielt. Durch GC/MS-Kopplung konnten die Bestandteile des isolierten Produkts identifiziert werden:

Das Hauptprodukt ist 1,1,2-Tris(trifluormethylseleno)-2-trifluormethylthioäthylen. Nebenprodukte sind das cis/trans-Gemisch des 1,2-Bis(trifluormethylseleno)-1,2-bis(trifluormethylthio)äthylens, das auch bei der Thermolyse des $(CF_3Se)_2(CF_3S)C$-$C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ (vgl. Abschn. 3) gebildet wird, sowie das Tetrakis(trifluormethylseleno)äthylen[31]. Die Massenspektren der neuen Verbindungen sind im exp. Teil aufgelistet.

Das $(CF_3Se)_2C{=}C(SCF_3)(SeCF_3)$ konnte durch präparative Gaschromatographie weitgehend gereinigt werden. Das ^{19}F-NMR-Spektrum dieser Substanz (Abb. 31) zeigt vier breite Singuletts (Grund für die Signalbreite sind vermutlich nicht aufgelöste Fernkopplungen).

Die in der Tabelle 9 angegebenen chemischen Verschiebungen lassen sich nicht zweifelsfrei zuordnen. Wie ein Blick auf Abb. 31 b zeigt, ist das Signal bei 34,46 ppm wahrscheinlich der zur

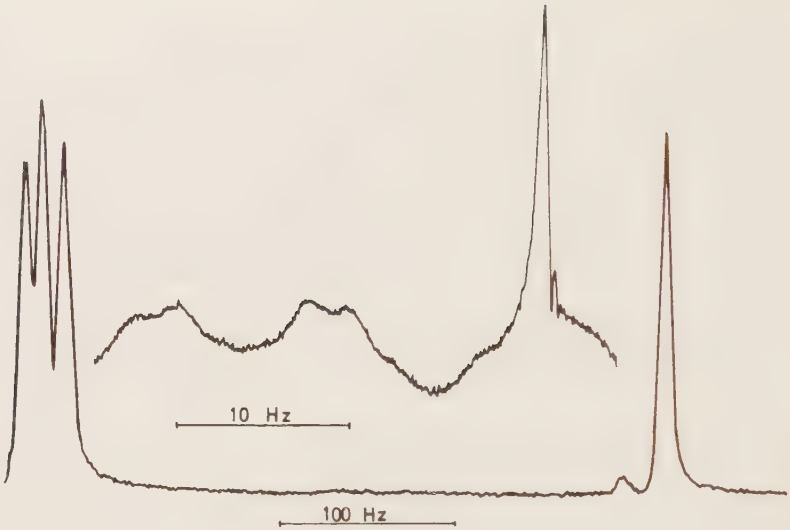


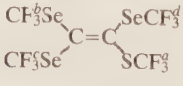
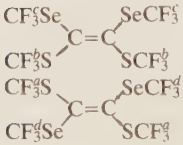
Abb. 31: a) ^{19}F-NMR-Spektrum von $(CF_3Se)_2C{=}C(SeCF_3)(SCF_3)$

b) ^{19}F-NMR-Spektrum eines Gemisches von $(CF_3Se)_2C{=}C(SeCF_3)(SCF_3)$ und $(CF_3Se)_2C{=}C(SeCF_3)_2$

CF_3S-Gruppe trans-ständigen CF_3Se-Gruppe zuzurechnen, da diese der chemischen Umgebung des $(CF_3Se)_2C{=}C(SeCF_3)_2$ wohl am nächsten kommt. Die weiteren Zuordnungsvorschläge sind in der Tabelle angegeben.

Das $(CF_3Se)_2C{=}C(SCF_3)(SeCF_3)$ ist nicht von vornherein Hauptprodukt des Photolyserückstandes, sondern bildet sich offenbar erst bei der Destillation. Die Bildung dieser Substanz in derart hohem Anteil ist überraschend, zumal sie bei der Thermolyse von $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ in Lösung nicht entsteht.

Tabelle 9: ^{19}F-Verschiebungen in SCF_3- und $SeCF_3$-substituierten Äthylenen

Verbindungen	δ[ppm] (gegen CCl_3F)		Literatur
$(F_3CS)_2C{=}C(SC_6F_5)_2$	40,1		33
$(CF_3Se)_2C{=}C(SeCF_3)_2$	34,2		31
	*a:* 40,56 *b:* 34,46 *c:* 34,23 *d:* 34,07	*Zuordnung nicht gesichert s. Text*	d.A.
	*a:* 40,39 *b:* 40,00 *c:* 34,01 *d:* 33,81	*Zuordnung nicht gesichert s. Text*	d.A.

Um die Ausbeute des Äthanderivats zu erhöhen, wurde eine Tieftemperaturphotolyse von $(CF_3Se)_2C{=}S$ in Gegenwart von CF_3J, das als CF_3-Radikalgenerator dienen sollte, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten jedoch keine nachweisbare Umsetzung des CF_3J. Durch die wegen der niedrigen Temperatur (-60 °C) erforderliche lang andauernde Bestrahlung wurden zahlreiche Zersetzungsprodukte gebildet , die jedoch nicht näher untersucht wurden.

4.2.2 Photolyse von $CF_3SeC(S)SCF_3$; Darstellung von $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$

Die unter den gleichen Versuchsbedingungen wie beim $(CF_3Se)_2C{=}S$ durchgeführte Photolyse des $CF_3SeC(S)SCF_3$ lieferte das Dimere des $(CF_3S)_2\dot{C}\text{-}SeCF_3$ in knapp 20 %-iger Ausbeute:

$$CF_3SeC(S)SCF_3 \xrightarrow[\text{Hexan}]{h\nu(300\ nm)} CF_3Se(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2SeCF_3$$

Am besten läßt sich der Fortschritt der Reaktion UV-spektroskopisch verfolgen:

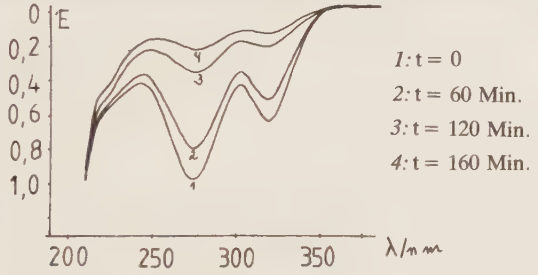


Abb. 32: UV-Spektren bei der Photolyse von $CF_3SeC(S)SCF_3$

Wie man der Abb. 32 entnimmt, ist nach einer Bestrahlungsdauer von 160 min. die Ausgangssubstanz weitgehend verschwunden, d.h. die Photolyse von $(CF_3Se)_2C{=}S$ und $(CF_3S)_2C{=}S$ laufen unter vergleichbaren Bedingungen etwa gleich schnell ab.

Die spektroskopischen Daten des isolierten weißen Feststoffes (F = 120 °C unter Zersetzung) bestätigen die Struktur als hexasustituiertes Äthanderivat:

Das *^{19}F-NMR-Spektrum* zeigt die CF_3Se-Gruppen als Septett bei 33,1 ppm (J_{FF} = 3,5 Hz) (gegen CCl_3F). Das *^{13}C-NMR-Spektrum* (Abb. 33) zeigt die beiden für CF_3S- und CF_3Se-Gruppen typischen Quartetts:

$\delta(CF_3S)$ = 127,5 ppm ($^1J_{CF}$ = 314,7 Hz)
$\delta(CF_3Se)$ = 121,9 ppm ($^1J_{CF}$ = 337,6 Hz)

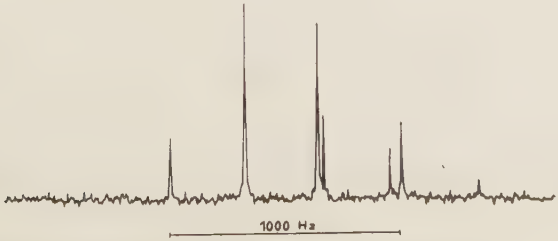


Abb. 33: ^{13}C-NMR-Spektrum von $CF_3Se(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2SeCF_3$

Im *Massenspektrum* ist das charakteristische Fragment die Molekülhälfte bei m/e = 363 mit einer relativen Häufigkeit von 18 %. Auch die übrigen spektroskopischen Daten bestätigen die angegebene Struktur.

Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge durch langsames Abkondensieren des Lösungsmittels isoliert man einen Rückstand, der hauptsächlich aus $(CF_3S)_2C{=}C(SCF_3)_2$ besteht. Hinweise auf selenhaltige Äthanderivate wurden nicht gefunden.

4.2.3 Photolyse von $C_6F_5SC(S)SCF_3$; Darstellung von $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$

Bei der präparativ ausgeführten Photolyse von $C_6F_5SC(S)SCF_3$ erhält man das Dimere des $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\cdot$ in Ausbeuten von ca. 30 % d. Th..

$$C_6F_5SC(S)SCF_3 \xrightarrow[\text{Hexan}]{h\nu(300nm)} C_6F_5S(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2SC_6F_5$$

Auch dieses Äthanderivat kristallisiert beim Abkühlen der Lösung auf -80 °C aus. Nach Reinigung des abgesaugten Rohprodukts durch Umkristallisation aus Pentan und anschließende Sublimation im Vakuum schmilzt der rein weiße Feststoff bei 93 – 95 °C. Obwohl weder die aufgenommenen Spektren der Substanz noch DC-Untersuchungen eine Verunreinigung zeigten, waren die Ergebnisse der Elementaranalyse unbefriedigend (siehe exp. Teil).

Das *Massenspektrum* zeigt als Basispeak bei m/e = 413 die Molekülhälfte. Im *^{19}F-NMR-Spektrum* findet man neben den Multipletts der C_6F_5S-Gruppe ($\delta(F_o)$ = 124,5 ppm, $\delta(F_m)$ = 160,1 ppm und $\delta(F_p)$ = 145,2 ppm) bei 36,9 ppm (in C_6F_6; 37,5 ppm in $CDCl_3$, jeweils gegen CCl_3F) das Signal der CF_3S-Gruppen, das zu einem Quintett aufgespalten ist.

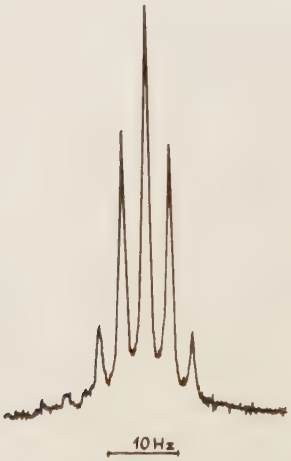


Abb. 34: ^{19}F-NMR-Signal der CF_3S-Gruppen im $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$

Auch die anderen im exp. Teil aufgeführten Daten bestätigen die Struktur dieses Äthanderivats, dessen thermische Stabilität gegenüber den beiden in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen selenhaltigen Äthanen bemerkenswert groß ist. Nach einwöchigem Erhitzen einer Lösung von $C_6F_5S)(CF_3S)_2C$-$C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$ in C_6F_6 auf 73 °C waren im ^{19}F-NMR-Spektrum noch keine Zersetzungsprodukte nachzuweisen.

Um die weiteren Produkte der Photolyse zu identifizieren, wurde der aus der Mutterlauge gewonnene rötlich-braune ölige Rückstand dünnschichtchromatographisch untersucht. Mittels authentischer Vergleichssubstanzen konnten $C_6F_5SSC_6F_5$ und Ausgangssubstanz identifiziert werden. Das an einen mit flüssigem N_2 gefüllten Kühlfinger sublimierte Kondensat des Photolyse wurde ^{19}F-NMR-spektroskopisch und durch GC/MS-Kopplung untersucht: Neben der Ausgangssubstanz wurden im ^{19}F-NMR-Spektrum[92] $C_6F_5SSCF_3$ (46,9 ppm (t), $J(CF_3\text{-}F_o) = 4{,}0$ Hz), $C_6F_5SCF_3$[92] (42,6 ppm (t), $J(CF_3\text{-}F_o) = 4{,}5$ Hz) und bei 39,0 ppm das Singulett einer nicht identifizierten Substanz nachgewiesen. Durch Vergleich mit einer authentischen Probe konnte gesichert werden, daß es sich nicht um $(CF_3S)_2C{=}C(SCF_3)_2$ handelte!

Die GC/MS-Kopplung brachte keine neuen Erkenntnisse: $C_6F_5SC(S)SCF_3$, $C_6F_5SSC_6F_5$, $CF_3SSC_6F_5$ und $CF_3SC_6F_5$ konnten neben $C_{10}H_{22}$ und $C_{11}H_{24}$, die aus dem Lösungsmittel stammen müssen, nachgewiesen werden. Zwei weitere Substanzen konnten wegen ihres uncharakteristischen Massenspektrums nicht identifiziert werden.

3.2.4 Photolyse von $(C_6F_5S)_2C{=}S$

Bei der Photolyse von $(C_6F_5S)_2C{=}S$ konnte kein Radikal beobachtet werden. Deshalb kann bei der Photolyse dieses Trithiocarbonats nicht mit der Bildung von Hexakis(pentafluorphenylthio)äthan gerechnet werden. Frühzeitige Unterbrechung der Bestrahlung ermöglicht die Wiedergewinnung von Ausgangssubstanz, während man bei fortgesetzter Photolyse einen rot-braunen Schlamm erhält, in dem nur $C_6F_5SSC_6F_5$ identifiziert werden konnte.

3.2.5 Photolyse von $CF_3SeC(S)SC_6F_5$

Nach den Ergebnissen der ESR-Untersuchungen und der präparativ erfolgreichen Photolyse des analogen $C_6F_5SC(S)SCF_3$ kann erwartet werden, daß auch bei der Photolyse von $(CF_3Se)_2C{=}S$ das entsprechende Äthanderivat entsteht:

$$CF_3SeC(S)SC_6F_5 \xrightarrow{h\nu(\lambda)} \cdot CF_3S)(CF_3Se)(C_6F_5S)C\text{-}C(SC_6F_5)(SeCF_3)(SCF_3)$$

Bei der dünnschichtchromatographischen Analyse zeigt sich ein im Vergleich zum $C_6F_5SC(S)SCF_3$ mehr als doppelt so schnelles Verschwinden der Ausgangssubstanz.

Beim Abkühlen der Lösung auf -80 °C erhält man nicht die erwarteten Kristalle, sondern einen schlammigen Bodensatz, in dem nach der Aufarbeitung folgende Produkte durch GC/MS-Kopplung identifiziert wurden: $CF_3SeC(S)SC_6F_5$, $C_6F_5SSSeCF_3$ und $C_6F_5SSC_6F_5$. Die Bildung des hypothetischen $(CF_3S)(CF_3Se)(C_6F_5S)C$-$C(SC_6F_5)(SeCF_3)(SCF_3)$ sollte man prinzipiell durch die ^{19}F-NMR-Spektroskopie erkennen können, denn die Fluoratome der CF_3S- bzw. CF_3Se-Gruppe müßten in Analogie zu den in den vorhergehenden Abschnitten besprochenen Äthanderivaten sowohl mit denen der geminalen C_6F_5S-Gruppe als auch mit denen der geminalen CF_3Se- bzw. CF_3S-Gruppe

koppeln und ein entsprechend charakteristisches Multiplett zeigen. Untersucht man die Photolyse des $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ mit einem 250 MHz NMR-Gerät, so findet man keinen Hinweis auf die Entstehung des erwarteten Äthanderivats.

Im Gegensatz dazu beobachtet man bei der entsprechend durchgeführten Photolyse von $C_6F_5SC(S)SCF_3$ das kräftige Signal des $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$ (vgl. Abb. 34). Als Hauptprodukt der UV-Bestrahlung (λ_{max} = 300 nm) von $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ zeigt die ^{19}F-NMR-Analyse das $CF_3SeSeCF_3$ (Singulett bei 37,6 ppm gegen CCl_3F). Ein Triplett bei 39,5 ppm (J_{FF} = 4,9 Hz) ist wahrscheinlich dem $CF_3SeC_6F_5$ oder dem $CF_3SeSC_6F_5$ zuzuordnen. Da beide Substanzen bisher unbekannt sind , kann keine sichere Zuordnung getroffen werden. Die Bildung von CF_3SeCF_3 (Singulett bei 31,9 ppm) konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Eine Vielzahl weiterer in kleinen Mengen entstandener Produkte konnte nicht identifiziert werden.

Offenbar kann bei der Photolyse des $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ die Dimerisierung des entstehenden $(CF_3Se)(CF_3S)\dot{C}\text{-}SC_6F_5$ nicht mit den Zersetzungsreaktionen dieses Radikals konkurrieren.

4.2.6 Photolyse von $(CF_3SS)_2C{=}S$

Bei der präparativ durchgeführten Photolyse von $(CF_3SS)_2C{=}S$ (λ_{max} = 300 nm; 45 °C; 3 %-ige Lösung in Hexan) konnte kein Feststoff isoliert werden. Die ^{19}F-NMR-spektroskopische Untersuchung des orangefarbenen Rückstands, den man nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält, zeigt neben einer Reihe nicht identifizierter Substanzen, daß CF_3SSSCF_3 und $CF_3SSSSCF_3$ entstanden sind. Die Zuordnung ist durch authentische Vergleichssubstanzen gesichert.

Das Hauptprodukt der Reaktion zeigt ein Singulett bei 43,8 ppm (gegen CCl_3F). Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß es sich hierbei um

handelt.Eine solche Thietanbildung durch [2 + 2]-Cycloaddition wird bei aliphatischen und aromatischen Thioketonen[93], sowie bei verschiedenen Thiocarbonylhalogeniden[94] beobachtet.

Bei der gaschromatographischen Analyse des Reaktionsgemisches konnten wegen der starken Zersetzung des Produkts keine befriedigenden Ergebnisse erhalten werden. Eine Identifizierung durch GC/MS-Kopplung war deshalb nicht möglich.

4.3 Versuche zur Darstellung von Hexakis(trifluormethylseleno)äthan

4.3.1 Umsetzung von CBr_3F und C_2Br_6 mit $(CF_3Se)_2Hg$

Wegen der zu erwartenden thermischen Instabilität des $(CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3$ kann man zwar nicht davon ausgehen, daß die Umsetzung von Hexabromäthan mit $(CF_3Se)_2Hg$ eine gute Synthesemöglichkeit für das gewünschte Molekül ist, aufgrund der Erfahrungen bei der Reaktion von CBr_4 mit $(CF_3Se)_2Hg$[31], die unter milden Bedingungen schnell und glatt zum $(CF_3Se)_4C$ führt, sollte diese Möglichkeit jedoch nicht unbeachtet bleiben. Nach den Angaben von Glockler[169] besteht zwischen

den C-Br-Bindungensenergien von Tetrabrommethan und Hexabromäthan kaum ein Unterschied [$D(Br_3C\text{-}Br) = 278{,}8$ kJ/mol = 66,6 kcal/mol und $D(Br_3CBr_2C\text{-}Br) = 280{,}0$ kJ/mol = 66,9 kcal/mol], so daß thermodynamische Argumente nicht gegen die Reaktion sprechen.

Setzt man entsprechend der Stöchiometrie

$$Br_3C\text{-}CBr_3 \quad + \quad (CF_3Se)_2Hg \quad \xrightarrow{?} \quad (CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3 \quad + \quad 6\ CF_3SeHgBr$$

äquivalente Mengen der Ausgangssubstanzen um – wegen der niedrigen Schmelztemperatur des $(CF_3Se)_2Hg$ ist kein Lösungsmittel nötig – so beobachtet man nach mehrstündigem Erhitzen auf 65 °C und 90 °C keine Reaktion. Nach fünfstündigem Erhitzen auf 120 °C ist nur $CF_3SeSeCF_3$ als Zersetzungsprodukt des Hg-Salzes nachweisbar. Selbst dreitägiges Erhitzen auf ca. 150 °C in einer abgeschmolzenen Glasampulle führt fast ausschließlich zur Zersetzung des $(CF_3Se)_2Hg$. Es wurden keine Hinweise auf die Bildung von $(CF_3Se)_2C{=}C(SeCF_3)_2$ gefunden, dem erwarteten Pyrolyseprodukt des hypothetischen Hexakis(trifluormethylseleno)äthans.

Substituiert man im CBr_4 eines der Bromatome durch Fluor, so resultiert ebenfalls eine stark verringerte Reaktivität gegenüber $(CF_3Se)_2Hg$. Der Grund dafür dürfte in einer Stärkung der C-Br-Bindung durch Verringerung der sterischen Spannungen und durch die starke σ-Polarisierung der C-F-Bindung liegen.

Erhitzt man gemäß

$$CBr_3F \quad + \quad (CF_3Se)_2Hg \quad \xrightarrow{\Delta} \quad (CF_3Se)_3CF \quad + \quad CF_3SeHgBr$$

äquivalente Mengen der Ausgangssubstanzen ohne Lösungsmittel in einer Teflonbombe, so erhält man nach fünf Tagen bei 80 °C als Hauptprodukte $CF_3SeSeCF_3$ und $(CF_3Se)_3CF$. Das in dieser Arbeit erstmals beschriebene Tris(trifluormethylseleno)fluormethan wurde durch seine ^{19}F-NMR-Spektren charakterisiert, jedoch nicht als Reinsubstanz isoliert.

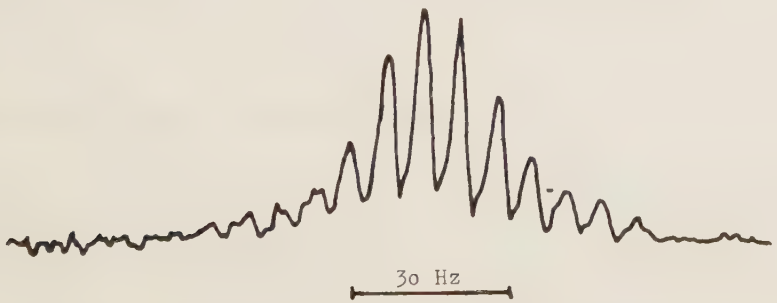


Abb. 35: ^{19}F-NMR-Spektrum von $(CF_3Se)_3CF$

Das in der Abbildung 35 gezeigte Dezett bei 82,1 ppm (gegen CCl_3F) und das Dublett bei 36,6 ppm ($^4J_{FF} = 7{,}0$ Hz) lassen keinen Zweifel an der Identität der Substanz zu.

4.3.2 Umsetzung von $(CF_3Se)_3B$ mit *Se,Se*-Bis-trifluormethyl-diselenooxalat

Von Clive und Menchen[95] wurde Tris(phenylseleno)boran als Reagenz zur Synthese von Selenoacetalen verwendet:

$$R_1R_2C{=}O \xrightarrow{B(SePh)_3} R_1R_2C(SePh)_2$$

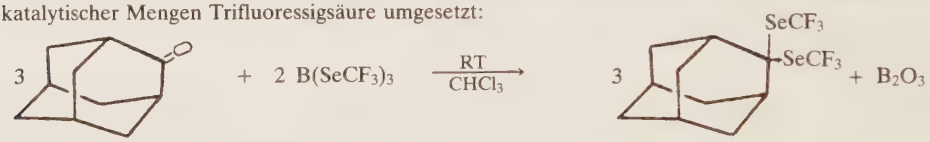
Falls sich das Tris(trifluormethylseleno)boran[25] analog verhält, sollte durch Umsetzung mit dem bisher noch unbekannten $CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$ das $(CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3$ zugänglich sein:

$$4\ (CF_3Se)_3B + 3\ CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3 \xrightarrow{?} 3\ (CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3 + 2\ B_2O_3$$

Thermodynamisch sollte die Reaktion wegen der Bildung des stabilen B_2O_3 begünstigt sein.

4.3.2.1 Umsetzung von $(CF_3Se)_3B$ mit Adamaton

Um die Brauchbarkeit von $(CF_3Se)_3B$ für die Synthese entsprechender Selenoacetale zu prüfen, wurde unter den von Clive und Menchen angegebenen Bedingungen[95] Adamanton in Gegenwart katalytischer Mengen Trifluoressigsäure umgesetzt:



Das ^{19}F-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt bei 32,30 und 32,40 ppm (gegen CCl_3F) zwei etwa gleich große Signale, von denen eines wahrscheinlich den CF_3Se-Gruppen des gebildeten Selenoacetals zukommt.

Ein Versuch, das 2,2-Bis(trifluormethylseleno)adamantan durch eine Säulentrennung (Kieselgel, Laufmittel: Aceton/Petroläther = 1/6) zu isolieren gelang nicht: Das erhaltene Produkt war mit Adamanton verunreinigt. Weitere Versuche, das Selenoacetal zu isolieren, wurden nicht durchgeführt.

4.3.2.2 Darstellung von *S,Se*-Bis(trifluormethyl)-diselenooxalat und Umsetzung mit $(CF_3Se)_3B$

Oxalylchlorid und $(CF_3Se)_2Hg$ reagieren bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel glatt nach folgender Stöchiometrie:

$$ClC(O)C(O)Cl + 2\ (CF_3Se)_2Hg \longrightarrow CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3 + 2\ CF_3SeHgCl$$

Die aus dem Reaktionsgefäß abkondensierte zitronengelbe Flüssigkeit zeigt eine gaschromatographisch bestimmte Reinheit von >99 %. Das in einer Ausbeute von 80 % d. Th. (bezogen auf Oxalylchlorid) erhaltene $CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$ zeigt als charakteristischen Peak im Massenspektrum bei m/e = 177 die Molekülhälfte. Die weiteren spektroskopischen Daten sind im exp. Teil angegeben.

Die Umsetzung des neu dargestellten Diselenooxalsäureesters mit $(CF_3Se)_3B$ brachte nicht den gewünschten Erfolg: arbeitet man bei 0 °C, also unter Bedingungen, bei denen das Boran noch stabil ist, findet überhaupt keine Reaktion statt. Bei Raumtemperatur beobachtet man im ^{19}F-NMR-Spektrum nur die Zersetzung der Borverbindung. Das Signal des $CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$ bleibt unverändert bestehen. Auch der Zusatz katalytischer Mengen Trifluoressigsäure bringt die Reaktion nicht in Gang.

Das $(CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3$ ist also durch Umsetzung von $CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$ mit $(CF_3Se)_3B$ nicht zugänglich.

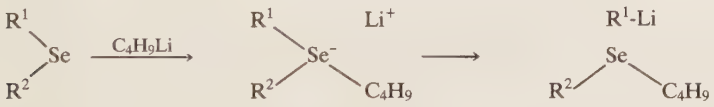
4.3.3 Versuche zur Darstellung von $(CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3$ durch Deprotonierung von $(CF_3Se)_3CH$ und anschließende Jodkopplung

Seebach und Beck[8] synthetisierten eine Reihe von Hexakis(organylthio)äthanen durch Kopplung der entsprechenden Tris(arylthio)- und Tris(alkylthio)methyllithium-Verbindungen mit Jod:

$$2\ (RS)_3CLi \quad + \quad J_2 \quad \longrightarrow \quad (RS)_3C\text{-}C(SR)_3 \quad + \quad 2\ LiJ$$

Die Ausgangssubstanzen wurden aus den entsprechenden Orthotrithioameisensäureestern durch Metallierung mit Butyllithium dargestellt.

Da mit Butyllithium gemäß



die Spaltung der C-Se-Bindung stattfindet[98,99], ist es notwendig, zur Synthese von Tris(organylseleno)lithiumverbindungen ein anderes Metallierungsreagenz zu verwenden. Seebach und Peleties[99] fanden mit Lithiumdiisobutylamid ein nicht „selenophil" wirkendes Metallierungsmittel, mit dem z.B. $(C_6H_5Se)_3CLi$ aus $(C_6H_5Se)_3CH$ zugänglich ist. Van Ende et al.[100] metallierten Tris(methylseleno)methan mit Lithiumdiisopropylamid (LDA):

$$(CH_3Se)_3CH \quad \xrightarrow[-78\ °C]{LDA/THF} \quad (CH_3Se)_3CLi$$

und fingen das resultiernede Carbanion mit verschiedenen Elektrophilen ab.

Eigene Versuche, diese Reaktion auf das $(CF_3Se)_3CH$[31] zu übertragen, blieben ohne Erfolg. Beim Versuch, das Carbanion mit Methyljodid abzufangen, konnte nur Ausgangssubstanz isoliert werden. Offenbar ist das LDA nicht reaktiv genug.

4.3.3.1 Metallierung von $(CF_3Se)_3CH$ mit Kaliumdiisopropylamid (KDA)

Raucher und Koolpe[101] benutzten KDA (hergestellt durch Zugabe von Butyllithium zu einer Lösung von Kalium-tert-butoxid und Diisopropylamin in THF bei -78 °C) unter anderem zur erfolgreichen

Deprotonierung von Bis(phenylseleno)acetalen $(PhSe)_2CHR$ (R = Alkyl). Diese Verbindungen werden von LDA nicht merklich deprotoniert[100].

Die erhöhte Reaktivität des Amids durch den Wechsel des Kations ist zweifellos ein kinetischer und kein thermodynamischer Effekt; d.h. eine Deprotonierung von Verbindungen mit geringer Acidität als Diisopropylamin ist nicht zu erwarten.

Nach den oben erwähnten Mißerfolgen mit LDA wurde nun das von Raucher und Koolpe[101] beschriebene KDA zur Deprotonierung eingesetzt. Das erwartete Carbanion sollte mit Methyljodid abgefangen werden:

$$(CF_3Se)_3CH \xrightarrow[-78\ °C]{KDA/THF} (CF_3Se)_3CK \xrightarrow{CH_3J} (CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$$

Als Produkt der Reaktion wurde in ca. 70 %-iger Ausbeute ein 1:1-Gemisch von Ausgangssubstanz und $(CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$ erhalten. Die Identität der Komponenten wurde durch GC/MS-Kopplung gesichert. Charakteristischer Peak des $(CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$ im Massenspektrum ist bei m/e = 325 das $(CF_3Se)_2CCH_3^+$ (M^+-$SeCF_3$)-Fragment. Im ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt die Substanz ein Singulett bei 32,9 ppm (gegen CCl_3F) und im ^1H-NMR-Spektrum ein Singulett bei 3,03 ppm auf der δ-Skala.

Durch präparative Gaschromatographie konnte eine geringe Menge des $(CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$ rein erhalten werden.

Mit dieser Reaktion ist der Nachweis erbracht, daß sich KDA zur Deprotonierung von $(CF_3Se)_3CH$ eignet.

4.3.3.2 Kopplung des Carbanions von $(CF_3Se)_3CH$ mit Jod; Bildung von N,N-Diisopropylselenocarbamoylfluorid

Das durch Umsetzung von Kaliumdiisopropylamid (KDA) mit $(CF_3Se)_3CH$ erzeugte Carbanion sollte durch Jodkopplung, analog zu der Seebachschen Synthese von Hexakis(organylthio)äthanen[8], zum gewünschten Hexakis(trifluormethylseleno)äthan führen:

$$2\ (CF_3Se)_3CK + J_2 \xrightarrow{?} (CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3 + 2\ KJ$$

Überraschenderweise wurde bei der Aufarbeitung des Ansatzes – das eingesetzte Jod war offenbar zu Jodid reduziert worden – nicht das erwartete Äthanderivat isoliert, sondern ein weißer, im Vakuum gut sublimierbarer, unangenehm riechender Feststoff (F = 95 °C), der als das *bisher unbekannte N,N-Diisopropylselenocarbamoylfluorid*, $(Me_2CH)_2NC(Se)F$, identifiziert wurde.

Aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum erkennt man, daß das Molekül zwei nicht äquivalente Diisopropylgruppen besitzt. Das ^1H-entkoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt bei 18,4 ppm und 21,0 ppm die Resonanzen der Methylgruppen, von denen die letztere mit einer Kopplungskonstanten von 3,8 Hz zu einem Dublett aufgespalten ist. Die Absorptionslinien des Methinkohlenstoffs liegen bei 49,9 und 58,0 ppm; auch hier ist das bei tieferem Feld liegende Signal in ein Dublett aufgespalten (J = 7,6 Hz). Die ^{13}C-^1H-Kopplung der beiden Methylquartetts beträgt $^1J_{CH}$ = 128 Hz; bei den beiden nicht äquivalenten Methinkohlenstoffen ist sie jedoch verschieden: $^1J_{CH}$ = 143 Hz für das Signal bei 58,0 ppm und $^1J_{CH}$ = 139 Hz für das Signal bei 49,9 ppm.

Die ^{13}C-^{1}H-Kopplung der beiden Methylquartetts beträgt $^{1}J_{CH}$ = 128 Hz; bei den beiden nicht äquivalenten Methinkohlenstoffen ist sie jedoch verschieden: $^{1}J_{CH}$ = 143 Hz für das Signal bei 58,0 ppm und $^{1}J_{CH}$ = 139 Hz für das Signal bei 49,9 ppm.

Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten liegen in dem Bereich, der für eine Isopropylaminogruppe zu erwarten ist[102,103].

Außerdem zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum noch ein Dublett (J = 135,2 Hz) bei 187,5 ppm. Dieser Wert liegt relativ nahe an der ^{13}C-Verschiebung des Selenoharnstoffes (δ = 180,5 ppm)[104]. Da die Dublettaufspaltung bei der ^{1}H-Entkopplung des Spektrums nicht verschwindet, kann geschlossen werden, daß dieser Kohlenstoff an ein Fluoratom gebunden ist. Die gefundene ^{13}C-^{19}F-Hyperfeinkopplungskonstante ist mit 135,2 Hz relativ klein[105].

Besonders interessant ist das ^{1}H-NMR-Spektrum des $(Me_2CH)_2NC(Se)F$ (Abb. 36 und Tabelle 10).

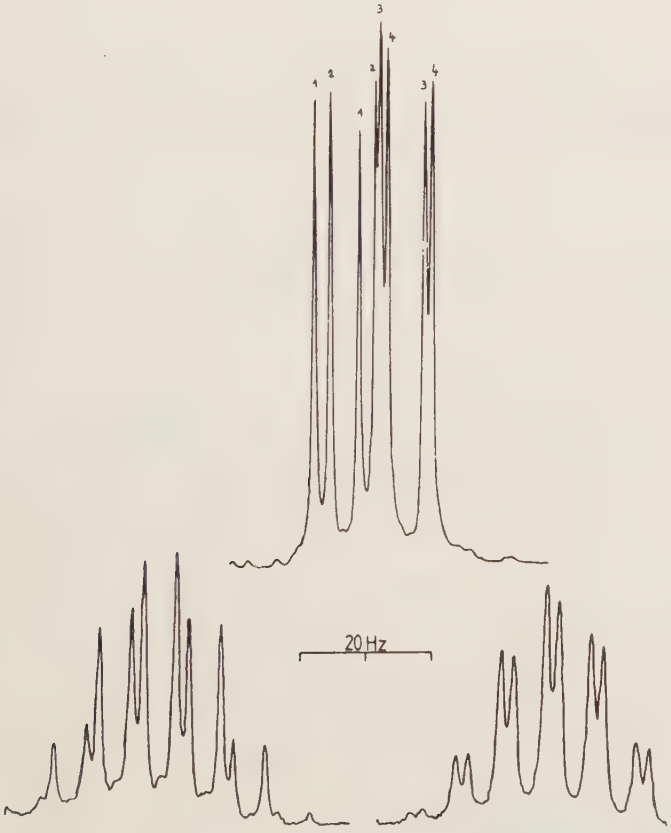
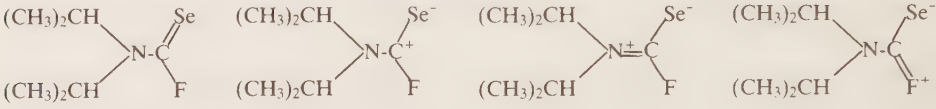


Abb. 33: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz) von N,N-Diisopropylselenocarbamoylfluorid

Hier zeigt sich nämlich, daß jede der vier Methylgruppen ein eigenes Signal gibt. Offenbar hat von den möglichen mesomeren Grenzstrukturen für dieses Molekül



I II III IV

die Struktur III ein großes Gewicht, so daß die C-N-Bindung eine hohe Rotationsbarriere besitzt.

In dem resultierenden planaren Skelett des Moleküls ist offenbar auch die Rotation der Isopropylgruppen behindert, so daß jede der vier Methylgruppen ein eigenes Dublett mit allerdings gleicher Kopplungskonstante zeigt.

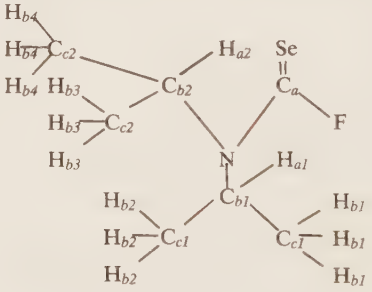


Tabelle 10: NMR-Parameter von $(Me_2CH)_2NC(Se)F$

Kern	δ[ppm]*	Kopplungskonstanten [Hz]	
$^{13}C_a$	187,5 (d)	$^1J_{CF}$	= 135
$^{13}C_{b1}$	58,0 (d von d)	$^1J_{CH}$	= 143
		J_{CF}	= 7,6
$^{13}C_{b2}$	49,0 (d)	$^1J_{CH}$	= 139
$^{13}C_{c1}$	21,0 (q von q)	$^1J_{CH}$	= 128
		J_{CF}	= 3,8
$^{13}C_{c2}$	18,4 (q)	$^1J_{CH}$	= 128
$^1H_{a1}$	5,29 (sp von d)	$^3J_{HH}$	= 6,8
		J_{HF}	= 4,8
$^1H_{a2}$	3,77 (sp von d)	$^3J_{HH}$	= 6,8
		J_{HF}	= 1,8
$^1H_{b1} - {}^1H_{b4}$	1,25 – 1,50 (4 Dubletts)	$^3J_{HH}$	= 6,8
^{19}F	-33,4 (s)		
^{77}Se	265,1 (d)	J	= 177,0

*ppm für ^{13}C und ^1H gegen TMS, für ^{19}F gegen CCl_3F und für ^{77}Se gegen $(C_6H_5)_2Se$.

Am vernünftigsten ist es wohl, der zum Fluor *syn*-ständigen Isopropylgruppe die tieffeldverschobenen Signale zuzuordnen, wie dies in Tabelle 10 durchgeführt ist. Dafür spricht auch, daß (a) im ^{1}H-NMR-Spektrum das Septett des Methinprotons bei tieferem Feld eine größere Dublettaufspaltung zeigt, und (b) im ^{13}C-NMR-Spektrum die tieffeldverschobenen Isopropylkohlenstoffe eine ^{19}F-Fernkopplung zeigen.

Durch die in Tabelle 10 zusammengefaßten NMR-Daten, sowie die im experimentellen Teil angegebenen IR-, UV- und MS-Daten, ist die Konstitution des bei der versuchten Jodkopplung von $(CF_3Se)_3CK$ isolierten Produkts gesichert.

Über die Bildungsweise des $(Me_2CH)_2NC(Se)F$ können allerdings noch keine sicheren Aussagen gemacht werden.

Weitere Versuche zur Darstellung des $(CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3$ wurden nicht durchgeführt.

4.4 Darstellung von Poly(pentafluorphenylthio)methanen

In der Reihe der C_6F_5S-substituierten Methane $(C_6F_5S)_nCH_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) sind die Glieder mit $n = 1$[36,37,38], $n = 2$[37] und $n = 3$[36] in der Literatur beschrieben worden. Die Darstellung des $(C_6F_5S)_3CH$, das nur durch seinen Schmelzpunkt charakterisiert wurde, aus CHJ_3 und C_6F_5SH durch nucleophile Substitution in Dimethylformamid[36] ist jedoch wegen der schlechten Ausbeute und der umständlichen Reinigung von poly- und oligomeren Beiprodukten äußerst unbefriedigend.

4.4.1 Darstellung von Tris(pentafluorphenylthio)methan, $(C_6F_5S)_3CH$

Als bestes Verfahren zur Darstellung von $(C_6F_5S)_3CH$ wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals die Umsetzung von Bromoform mit Bis(pentafluorphenyl)blei durchgeführt:

$$CBr_4 + 2\,(C_6F_5S)_2Pb \xrightarrow[MeCN]{\Delta,\,Ar} (C_6F_5S)_4C + 2\,PbBr_2$$

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, ohne Lösungsmittel mit einem Überschuß Bromoform zu arbeiten, in dem das Pb-Salz suspendiert wird. Außerdem ist es wichtig, die Reaktion unter einer Schutzgasatmosphäre (am besten Argon) durchzuführen. Nach zweitägigem Erhitzen auf 140 – 150 °C isoliert man $(C_6F_5S)_3CH$ in 53 %-iger Ausbeute, bezogen auf $(C_6F_5S)_2Pb$. Nach der Reinigung durch Umkristallisation und Vakuumsublimation schmilzt das weiße Produkt bei 123 °C (Lit. 38: F = 134 – 135 °C).

Ohne Inertgas verdoppelt sich die Reaktionsdauer und die Ausbeuten sinken auf 30 – 35 % d. Th.. In entsprechend größeren Mengen fällt $C_6F_5SSC_6F_5$ als Zersetzungsprodukt des Pb-Salzes an.

Wie die Reaktionsbedingungen zeigen, ist diese Substitutionsreaktion offenbar radikalischer Natur. Es werden keine Polymerisationsprodukte gefunden, die durch wiederholte nucleophile Substitution der para-Fluoratome durch das Thiolatanion gebildet werden[36,166,170,171].

Statt Bromoform kann auch $CHBr_2Cl$ zur Synthese des $(C_6F_5S)_3CH$ eingesetzt werden. Die Ausbeuten sind hier jedoch etwas niedriger.

Versuche, Jodoform mit $(C_6F_5S)_2Hg$ oder $(C_6F_5S)_2Pb$ in einem inerten Lösungsmittel umzusetzen, brachten nicht den gewünschten Erfolg: es konnte nur $C_6F_5SSC_6F_5$ isoliert werden.

Beim Versuch, $(C_6F_5S)_3CH$ nach Seebach et al.[97] durch Umesterung von Orthoameisensäuretrimethylester mit Pentafluorthiophenol in Gegenwart von BF_3-Ätherat zu erhalten, konnte keine Umsetzung nachgewiesen werden.

4.4.2 Tetrakis(pentafluorphenylthio)methan, $(C_6F_5S)_4C$

Diesen bisher unbekannten Ester der Orthotetrathiokohlensäure erhält man am besten durch Umsetzung von CBr_4 mit $(C_6F_5S)_2Pb$ unter Argon in trockenem, siedendem Acetonnitril:

$$CBr_4 + 2\,(C_6F_5S)_2Pb \xrightarrow[MeCN]{\Delta,Ar} (C_6F_5S)_4C + 2\,PbBr_2$$

Man isoliert das Produkt durch Extraktion des nach zwei Tagen gebildeten hellgelben Bodenkörpers mit Aceton in 63 %-iger Ausbeute, bezogen auf $(C_6F_5S)_2Pb$. Die aus Aceton umkristallisierte Reinsubstanz bildet schöne farblose Kristalle, die bei 220 – 225 °C unter Zersetzung schmelzen. Charakteristisch ist das Massenspektrum des $(C_6F_5S)_4C$, das als Basispeak bei m/e = 609 das $(C_6F_5S)_3C$-Radikalkation enthält.

Auch diese Substitutionsreaktion verläuft zweifellos über einen radikalischen Mechanismus. Arbeitet man nicht unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluß, verdoppeln sich die Reaktionszeiten und man erhält $(C_6F_5S)_3CH$ statt des gewünschten Orthotetrathiokohlensäureesters. Wahrscheinlich abstrahieren die intermediär gebildeten $(C_6F_5S)_nCBr_{3-n}$-(n = 0, 1, 2,3)-Radikale ein H-Atom von spurenweise vorhandenem Wasser.

Die Wahl des Lösungsmittels ist ebenfalls entscheidend für den Erfolg der Reaktion: In den *unpolaren aprotischen Lösungsmitteln* Pentan, Isooctan und Tetrachlormethan beobachtet man nach mehreren Tagen Reaktionsdauer in der Siedehitze $C_6F_5SSC_6F_5$ als Hauptprodukt. In *N,N-Dimethylformamid (DMF)*, einem Medium das erfolgreich für aromatische nucleophile Substitutionsreaktionen eingesetzt worden ist[108], beobachtet man bereits bei Raumtemperatur eine langsame Reaktion. Das isolierte und durch Vakuumsublimation gereinigte Produkt (F~150 °C(Zers.)) zeigt im Massenspektrum den Basispeak m/e = 379, der dem Fragment $p\text{-}C_6F_5S\text{-}C_6F_4^+$ zuzuordnen ist. Offenbar liegen in der DMF-Lösung Pentafluorphenylthiolatanionen vor, die zu einer nucleophilen aromatischen Substitution am C_6F_5-Kern führen. *Polare protische Lösungsmittel* wurden nicht getestet, da hier durch H-Abstraktion die Bildung von $(C_6F_5S)_3CH$ zu erwarten ist[109]; außerdem muß mit einem ionischen Reaktionsablauf gerechnet werden, der durch konkurrierende nucleophile aromatische Substitution zur Polymerenbildung führt.

Man erhält $(C_6F_5S)_4C$ auch bei der Reaktion von $(C_6F_5S)_2Hg$ mit einem Überschuß CBr_4 ohne Lösungsmittsl durch mehrtägiges Erhitzen (120 °C) in einer abgeschmolzenen Glasampulle. Die Ausbeuten sind jedoch wesentlich schlechter als bei der oben beschriebenen Umsetzung in Acetonitril.

4.5 Versuche zur Darstellung von Hexakis(pentafluorphenylthio)äthan, $(C_6F_5S)_3C\text{-}C(SC_6F_5)_3$

Obwohl im Rahmen dieser Arbeit die Synthese des $(C_6F_5S)_3C\text{-}C(SC_6F_5)_3$ nicht gelang, sollen im Folgenden die in dieser Hinsicht durchgeführten Versuche skizziert werden.

Naheliegend ist es, das Verfahren von Seebach[8] (siehe auch Abschn. 4.3.3) anzuwenden, d.h. $(C_6F_5S)_3CH$ in die Lithiumverbindung zu überführen, die durch Jodkopplung das gewünschte Äthanderivat liefern sollte. Setzt man $(C_6F_5S)_3CH$ mit Butyllithium bei -78 °C in THF um und versucht, das Carbanion mit $C_6F_5SSC_6F_5$ zu thiolieren – nach Seebach et al.[97] sollte dies gemäß

$$(C_6F_5S)_3CH \xrightarrow[THF,\ -78\ °C]{BuLi} (C_6F_5S)_3CLi \xrightarrow{C_6F_5SSC_6F_5} (C_6F_5S)_4C + C_6F_5SLi$$

eine alternative Darstellungmöglichkeit für das $(C_6F_5S)_4C$ sein -, so erkennt man im Dünnschichtchromatogramm, daß mindestens acht verschiedene Substanzen im Produktgemisch vorliegen. Im Massenspektrum des sublimierten Rohprodukts liegt der Basispeak bei m/e = 379 (C_6F_5S-$C_6F_4S^+$). $C_6F_5SSC_6F_5$ und die Ausgangssubstanz $(C_6F_5S)_3CH$ wurden mittels authentischer Vergleichssubstanzen identifiziert. Das gewünschte $(C_6F_5S)_4C$ ist – wenn überhaupt – nur in präparativ uninteressanten Mengen entstanden.

Bei Versuchen, gemäß

$$(C_6F_5S)_3CH \xrightarrow{BuLi} (C_6F_5S)_3CLi \xrightarrow{1/2\ J_2} 1/2\ (C_6F_5S)_3C\text{-}C(SC_6F_5)_3 + LiJ$$

die Jodkopplung durchzuführen, konnten keine zufriedenstellenden Resultate erzielt werden. Bei einem Ansatz konnten wenige Milligramm eines Rohprodukts isoliert werden, das im Massenspektrum das Bruchstück $(C_6F_5S)_3C^+$ (m/e = 609) aufwies; dieses Ergebnis ließ sich allerdings nicht reproduzieren. Im Produktengemisch konnte durch authentische Vergleichssubstanz $(C_6F_5S)_2C{=}S$ nachgewiesen werden.

Ersetzt man Butyllithium durch das nicht nucleophile[101] Kaliumdiisopropylamid, so kann nach der Jodkopplung ein zersetzlicher (unter Jodabspaltung) Feststoff isoliert werden, der im Massenspektrum bei m/e = 422 ($C_6F_5S{\equiv}CSC_6F_5^+$?) sein größtes Fragment zeigt. Außerdem erhält man ein öliges Rohprodukt, dessen Hauptanteil aus einem para-methoxy-substituierten Tetrafluorbenzol besteht. Offenbar hat eine nucleophile aromatische Substitution beim Quenchen des Ansatzes mit Methanol stattgefunden.

Als Alternative zur Erzeugung eines $(C_6F_5S)_3C^-$-Carbanions kommt das $(C_6F_5S)_2C{=}S$ in Frage. So gelang es z.B. Seebach[96] die Erzeugung von $(PhS)_3C^-$ durch „thiophile" Addition von Phenyllithium an $(PhS)_2C{=}S$.

Zunächst wurde die Umsetzung von $(C_6F_5S)_2C{=}S$ mit C_6F_5MgBr[138] durchgeführt, um zu sehen, ob auch im Falle der perfluorierten Verbindung ein „thiophiler" Angriff des $C_6F_5^-$ erfolgt. Bei Raumtemperatur konnte mit dem Grignardreagenz keine Reaktion nachgewiesen werden: nach der Hydrolyse erhielt man nur Ausgangssubstanz und C_6F_5H. Erhitzt man eine Lösung von $(C_6F_5S)_2C{=}S$ und C_6F_5MgBr in Diäthyläther zum Sieden, so beobachtet man eine langsame Umsetzung; im Hydrolyseprodukt läßt sich durch Vergleich mit authentischer Substanz eine geringe Menge $(C_6F_5S)_3CH$ nachweisen.

Da sich Pentafluorphenyllithium[111] gegenüber C_6F_5MgBr durch erheblich größere Reaktivität auszeichnet, sollte gemäß

$$(C_6F_5S)_2C{=}S + C_6F_5Li \xrightarrow{?} (C_6F_5S)_3CLi$$

durch anschließende Jodkopplung versucht werden, das $(C_6F_5S)_3C\text{-}C(SC_6F_5)_3$ zu erhalten. Führt man

diese Reaktion bei -78 °C in Diäthyläther aus, so kann man das gewünschte Produkt nicht isolieren, sondern erhält stattdessen ein rötlich-braunes Öl, in dem keine Ausgangssubstanz mehr nachzuweisen ist.

Eine weitere denkbare Möglichkeit zur Synthese des $(C_6F_5S)_3C\text{-}C(SC_6F_5)_3$ wäre die Addition von Pentafluorphenylradikalen[112] an $(C_6F_5S)_2C{=}S$:

$$(C_6F_5S)_2C{=}S \quad + \quad C_6F_5\cdot \xrightarrow{?} (C_6F_5S)_3C\cdot \xrightarrow{?} \text{Dimerisierung}$$

Die Erzeugung von C_6F_5-Radikalen nach Oldham et al.[112d] aus Pentafluoranilin und Amylnitrit in Perfluorhexan in Gegenwart von $(C_6F_5S)_2C{=}S$ führt jedoch zu einem komplizierten Produktgemisch, in dem lediglich geringe Mengen Ausgangssubstanz nachgewiesen werden konnten.

Weitere Versuche zur Darstellung des $(C_6F_5S)_3C\text{-}C(SC_6F_5)_3$ wurden nicht durchgeführt.

5 Spektroskopischer Teil

5.1 Infrarotspektren

Die neu synthetisierten Substanzen sind infrarotspektroskopisch im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} untersucht worden. Eine Totalzuordnung der in diesen Spektren auftretenden Banden kann nicht gegeben werden. Abbildungen der Spektren einschließlich Bandenlagen und Intensitäten sind im experimentellen Teil angegeben.

Zur Charakterisierung der Schwingungen werden folgende Abkürzungen benutzt:

ν	=	Valenzschwingung	s	=	strong
δ	=	Deformationsschwingung	m	=	moderate
s	=	symmetrisch	w	=	weak
as	=	asymmetrisch	sh	=	shoulder
v	=	very	br	=	broad

5.1.1 Schwingungen der CF_3S-Gruppe

Die charakteristischen Schwingungen der CF_3S-Gruppe sind:

$\nu_{as}(CF_3)$	:	1190 – 1160 cm^{-1} (vs)
$\nu_s(CF_3)$	:	1180 – 1130 cm^{-1} (vs)
$\delta_s(CF_3)$	:	760 – 750 cm^{-1} (s) (gekoppelt mit C-S-Valenzschwingung)
$\delta_{as}(CF_3)$	:	570 – 510 cm^{-1} (w),

wobei die letztere Schwingung in vielen Fällen gar nicht beobachtet wird[33,113,114,115]. $\nu_{C\text{-}S}$, die normalerweise bei 700 cm^{-1} zu erwarten ist, ist infolge Kopplung mit C-F-Deformationsschwingungen gleicher Rasse stark nach niedrigeren Wellenzahlen (495 – 445 cm^{-1}) verschoben.

5.1.2 Schwingungen der CF_3Se-Gruppe

Für die bisher untersuchten CF_3Se-substituierten Verbindungen hat man für die verschiedenen Schwingungstypen folgende Bereiche gefunden[116,117,118]:

$\nu_{as}(CF_3)$	:	1205 – 1132 cm^{-1} (vs)
$\nu_{s}(CF_3)$	:	1115 – 1070 cm^{-1} (vs)
$\delta_{s}(CF_3)$	:	751 – 735 cm^{-1} (s)
$\delta_{as}(CF_3)$	:	550 – 530 cm^{-1} (w).

Die asymmetrische CF_3-Deformationsschwingung wird in vielen Fällen überhaupt nicht beobachtet.

5.1.3 Schwingungen der C_6F_5S-Gruppe

In der Literatur[91,119] werden die folgenden charakteristischen Schwingungen der C_6F_5S-Gruppe angegeben. Wegen der großen Anzahl von Kombinationsschwingungen in C_6F_5X-Verbindungen ist eine vollständige Zuordnung außerordentlich schwierig[120].

	1630 cm^{-1} (m)		1125 cm^{-1} (m)
	1510 cm^{-1} (vs)		1080 cm^{-1} (vs)
$\nu_{(Ring)}$	1475 cm^{-1} (vs)		1055 cm^{-1} (w)
	1395 cm^{-1} (m-s)	$\nu_{(C-F)}$	970 cm^{-1} (vs)
	1360 cm^{-1} (w)		905 cm^{-1} (w)
	1350 cm^{-1} (w-m)	$\nu_{(C-S)}$	860 cm^{-1} (vs)
	1270 cm^{-1} (w-m)		715 cm^{-1} (w-m)

Die Banden mit den Intensitäten w-m treten nicht in allen, die C_6F_5S-Gruppe enthaltenden Verbindungen auf.

5.1.4 Weitere IR-Gruppenfrequenzen und Tabellen

Die C=S-Streckschwingung liegt im Bereich von 1275 – 1030 cm^{-1} (s, schmal). Für Trithiocarbonate wird ~1070 cm^{-1} und für Thiosäurechloride 1100 - 1065 cm^{-1} angegeben[103]. $\nu_{(C-S)}$ liegt also im Bereich der CF_3-Valenzschwingungen, und auch die C_6F_5S-Verbindungen absorbieren in diesem Bereich (~1080 cm^{-1}) sehr stark, so daß diese Schwingung in den vorliegenden Verbindungen für die Auswertung nicht verwendet werden kann.

Im IR-Spektrum des $CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$ sind neben den Schwingung des CF_3Se-Restes noch die Carbonylschwingungen von Bedeutung: man beobachtet zwei starke Banden bei 1775 und 1730 cm^{-1}. Dies ist ungewöhnlich, denn normalerweise haben Oxalate eine trans-Struktur, so daß die symmetrische Carbonylstreckschwingung nicht IR-aktiv ist[121]. Abramovitch[122] hat in verschiedenen Oxalaten ebenfalls eine Verdopplung der Carbonylbande beobachtet und erklärt sie mit der Existenz von Rotationsisomeren.

Die C-Cl-Streckschwingung im $C_6F_5SC(S)Cl$ wird versuchsweise der starken Bande bei 820 cm^{-1} zugeordnet, denn in den anderen C_6F_5S-Verbindungen tritt sie nicht auf. Frenzel et al.[123] geben im Thiophosgen $\nu_{as}(C\text{-}Cl)$ = 811 cm^{-1} an.

In den folgenden Tabellen sind für die neu dargestellten Verbindungen Zuordnungsvorschläge für die Banden der CF_3S-, CF_3Se- und C_6F_5S-Gruppen gemacht:

Tabelle 11a: Zuordnung einiger IR-Banden der neu dargestellten Verbindungen

Verbindungen	$\nu_{as}(CF_3)$	$\nu_s(CF_3)$	$\delta_s(CF_3)$	$\delta_{as}(CF_3)$	$\nu(S\text{-}CF_3)$
$CF_3SeC(S)SCF_3$	1195	1100	762	540 (?)	450 (?)
	1170		729		
$[(CF_3Se)_2(CF_3S)C]_2$	1202	1079	758	538 (?)	460 oder
	1150	1060	740		440
$[(CF_3S)_2(CF_3Se)C]_2$	1208	1082	760	540	460
	1160	1058	740		
$(CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$	1170	1103	790 oder		
	1160		718 (?)		
$(CF_3Se)_2C{=}C(SCF_3)(SeCF_3)$	1198	1125 (?)	530 (?)		455 (?)
	1170	1100			
$CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$	1185	1100	742	540 (?)	

Tabelle 11b: Zuordnung einiger IR-Banden der neu dargestellten Verbindungen

Verbindungen	ν(Ring)	ν(C-F)	ν(C-S)	$\nu_{as}(CF_3)$	$\nu_s(CF_3)$	$\delta_s(CF_3)$
$CF_3SC(S)SC_6F_5$	1495	980	865	1175	1110	760 (?)
$CF_3SeC(S)C_6F_5$	1490	980	862	1157	1095 (?)	735
$[(CF_3S)_2(C_6F_5S)C\text{-}]_2$	1487	980	860	1188	1155 (?)	755
$C_6F_5SC(S)Cl$	1493	980	867	(νCCl = 820 (?)		
$(C_6F_5S)_2C{=}S$	1485	970	857			
$(C_6F_5S)_3CH$	1485	979		(νCH = 2920)		
$(C_6F_5S)_4C$	1492	980				

Im IR-Spektrum des $(Me_2CH)_2NC(Se)F$ treten drei Banden im Bereich der CH_3-Valenzschwingungen auf: 3000, 2975 und 2935 cm^{-1}. Die Bande bei 2870 cm^{-1} dürfte der ersten Oberschwingung der asymmetrischen CH_3-Deformationsschwingung zuzuordnen sein (vgl. Lit. 121, S. 3). Jansen und Nielsen[146] haben bei der Untersuchung von 150 Thioamiden, Selenoamiden, Thioharnstoffen und Selenoharnstoffen eine Reihe von charakteristischen Banden (als A-, B-, C-, D-, E-, F- und G-Bande bezeichnet) gefunden. Mit Ausnahme der G-Bande (600 – 800 cm^{-1}), die der CS- bzw. CSe-Streckschwingung zugeordnet wird (wobei Selenobande 30 – 100 cm^{-1} niedriger als die Thiobande liegt), sind alle diese Banden auf Kombinationsschwingungen zurückzuführen.

Von den Banden A – G können im vorliegenden Fall nur die Banden B, C, D und G auftreten, entsprechend dem von Jansen und Nielsen[146] beschriebenen N,N-Diisopropylselenoformamid. Die

Zuordnung der charakteristischen, sehr starken, breiten B-Bande (Bereich 1500 – 1600 cm^{-1}), an der auch C-N-Streckschwingungen beteiligt sind[126,146], ist relativ unproblematisch. Nicht so eindeutig ist die versuchsweise Zuordnung in der Tabelle 20, da die Kombinationsbanden mit Beteiligung der C-F-Valenzschwingung auftreten können. In Analogie zum Selenocarbonyldifluorid[127], bei dem die asymmetrische C-F-Valenzschwingung eine Frequenz von 1185 cm^{-1} aufweist, wird im $(Me_2CH)_2NC(Se)F$ die Bande bei 1205 cm^{-1} dieser Schwingung zugeordnet.

Tabelle 12: IR-Banden von $(Me_2CH)_2NC(Se)H$ und $(Me_2CH)_2NC(Se)F$

Bande	$HC(Se)NPr^i_2$ [146]	$FC(Se)NPr^i_2$
B	1490 (vs)	1520 (vs, br)
C	1295 (vs)	1350 (vs) (?)
(C-F)	-	1205 (vs)
D	1182 (m)	*
G(C=Se)	816 (m)	813 (s) oder 627 (m)(?)

* Im Bereich der D-Bande 1000 – 1200 cm^{-1} werden viele starke Banden beobachtet.

5.2 Elektronenanregungsspektren

In der folgenden Tabelle 13 sind die Elektronenspektren der in dieser Arbeit neu dargestellten Thiocarbonylverbindungen zusammen mit einigen Vergleichswerten aufgeführt. Die Substitution von Schwefel und Selen führt zu einer kleinen Rotverschiebung der n-π^* (3 – 10 nm) und der n-σ^*-Bande (~12 nm). Bei der π-π^*-Bande ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Beim Vergleich des Diphenyltrithiocarbonats mit dem perfluorierten Analogen beobachtet man nur eine geringe Blauverschiebung (6 – 8 nm) der n-π^* und π-π^*-Bande durch die Fluorsubstituenten. Beim Dimethyltrithiocarbonat fällt dieser Vergleich anders aus: die n-π^*-Bande ist stark (67 nm) bathochrom verschoben und die π-π^*-Bande ist durch die Perfluorierung geringfügig hypsochrom (4 nm) verschoben. Der geringe Einfluß der Fluorsubstituenten in den aromatischen Trithiocarbonaten steht im Einklang mit den Ergebnissen von Dolenko et al.[131], daß zwischen den 3p-Orbitalen des Schwefels und dem C_6F_5-Ring keine p-Konjugation stattfindet.

Die in den Tabellen 12, 13 und 14 aufgeführten C_6F_5S-Verbindung haben alle zwei intensive Banden im Bereich von 264 – 281 nm und 210 – 231 nm. Dolenko et al.[131] geben für eine Reihe von C_6F_5SX-Verbindungen (X = $CH_2CH{=}CH_2$, $CH_2C_6F_5$, OCH_3, $N(CH_3)_2$, NCH_2CH_2 und $N(CH_2)_4O$) UV-Banden im Bereich von 212 – 217 und 271 – 282 nm an. Offenbar sind diese Banden auf Elektronenübergänge der C_6F_5S-Gruppe zurückzuführen. Die längerwellige der beiden Banden liegt im Bereich des n-σ^*-Übergangs der Trithiocarbonate (siehe Tabelle 12), so daß es bei den Pentafluorphenyltrithiocarbonaten zur Überlagerung der n-σ^*-Bande durch diese Bande der C_6F_5S-Gruppe kommt.

Die UV-Sektren der restlichen in dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Gombler und Weiler[132] haben in einer Reihe von CF_3Se-Verbindungen Absorptionsmaxima zwischen 230 und 290 nm gefunden, die durch den Chromophor -Se- verursacht werden. Von den hier beschriebenen CF_3Se-Verbindungen zeigen nur die beiden Äthanderivate Absorptionsmaxima in dem genannten Bereich.

Wegen der raschen Zersetzung in der Lösung läßt sich insbesondere der Extinktionskoeffizient des $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ nicht genau bestimmen. Eine Lösung dieser Substanz in Hexan zeigt nach 1/2 Stunde eine Bande mit λ_{max} = 209 nm (lgε = 4,7), die offenbar auf ein Zersetzungsprodukt – vermutlich $(CF_3S)_2C{=}C(SCF_3)_2$ (vgl. Abschn. 3) – zurückzuführen ist.

Tabelle 13: Elektronenspektren von $R_fEC(S)X$

R_fE	X	n-π* λ_{max} (lgε)	π-π* λ_{max} (lgε)	n-σ* λ_{max} (lgε)			Literatur
CF_3SS	CF_3SS		317 (3,59)	259 (4,09)	215 (4,11)	203 (4,15)	26
CF_3S	CF_3S	496 (1,78)	299 (3,81)	259 (3,69)			19
CF_3S	CF_3Se	499 (1,34)	318 (3,64)	271 (3,80)	206 (3,88)		d.A.
CF_3Se	CF_3Se	509 (1,38)	315 (3,82)	273 (3,68)	209 (3,91)		d.A.
C_6F_5S	C_6F_5S	452 (1,44)	304 (4,15)	276 (4,40)	217 (4,53)		d.A.
C_6F_5S	CF_3S	471 (1,39)	306 (sh) (4,12)	267 (4,31)	210 (4,53)		d.A.
C_6F_5S	CF_3Se	474 (1,56)	308 (4,13)	279 (4,28)	210 (4,48)		d.A.
C_6F_5S	Cl	440 (1,04)	295 (3,81)	281 (3,83)	212 (4,11)		d.A.
CF_3S	Cl	468 (1,03)					128
CF_3Se	Cl	475 (1,24)	309 (3,77)	239 (3,67)	216 (3,51)		d.A.
CH_3S	CH_3S	429 (1,45)	303 (4,21)				129
C_6H_5S	C_6H_5S	460 (1,73)	310 (3,95)				130

Tabelle 14: UV-Spektren einiger Polyarylthiomethane

Verbindungen	λ_{max} (lgε)		Literatur
$(C_6F_5S)_3CH$	268 (4,11)	213 (4,46)	d.A.
$(C_6H_5S)_3CH$	264 (4,04)		97
$(p\text{-}FC_6H_4S)_3CH$	282 (sh) (3,75)	260 (4,01)	97
$(C_6F_5S)_4C$	273 (4,10)	231 (4,67)	d.A.

Tabelle 15: UV-Spektren einiger neu dargestellter Verbindungen

Verbindungen	λ_{max} (lgε)				
$(CF_3Se)_2C{=}C(SeCF_3)(SCF_3)$	301 (3,68)	207 (3,94)			
$(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$	226 (2,81)				
$(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$	238 (3,5)				
$(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$	275 (3,88)	225 (4,43)			
$CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$	457 (1,52)	412 (1,88)	394 (1,90)	301 (3,50)	207 (4,47)
$(Me_2CH)_2NC(Se)F$	358 (2,40)	258 (4,26)	210 (3,83)		

5.3 NMR-Spektren

5.3.1 ^{1}H-NMR-Spektren

Erstmals wurde das ^{1}H-NMR des $(C_6F_5S)_3CH$ aufgenommen. Ebenso wie beim $(CF_3S)_3CH$[133] und beim $(CF_3Se)_3CH$[31] ist keine H-F-Kopplung zu beobachten.

Tabelle 16: ^{1}H-NMR von $(X)_3CH$

X	δ[ppm] gegen TMS	Literatur
CF_3S	6,03	133
CF_3Se	6,12	31
C_6F_5S	5,50	d.A.
F	6,38	134
Cl	7,21	135 a)
Br	6,80	135 b)
J	5,20	135 c)
$(CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$	3,03	d.A.

Wie man dieser Zusammenstellung entnimmt, ist die entschirmende Wirkung der C_6F_5S-Gruppe nur wenig stärker als die des Jods.

Das ^{1}H-NMR des N,N-Diisopropylselenocarbamoylfluorids ist bereits im Abschnitt 4.3.3.2 diskutiert worden.

5.3.2 ^{19}F-NMR-Spektren

5.3.2.1 ^{19}F-NMR-Parameter der C_6F_5S-Verbindungen

Die ^{19}F-NMR-Spektren der C_6F_5S-Verbindungen bestehen aus drei Banden im Verhältnis 2 : 1 : 2, die jeweils den ortho-, para- und meta-Fluoratomen zuzuordnen sind. Als exemplarisches Beispiel ist in Abb. 37 ein Teil des ^{19}F-NMR-Spektrums von $C_6F_5SC(S)SCF_3$ wiedergegeben.

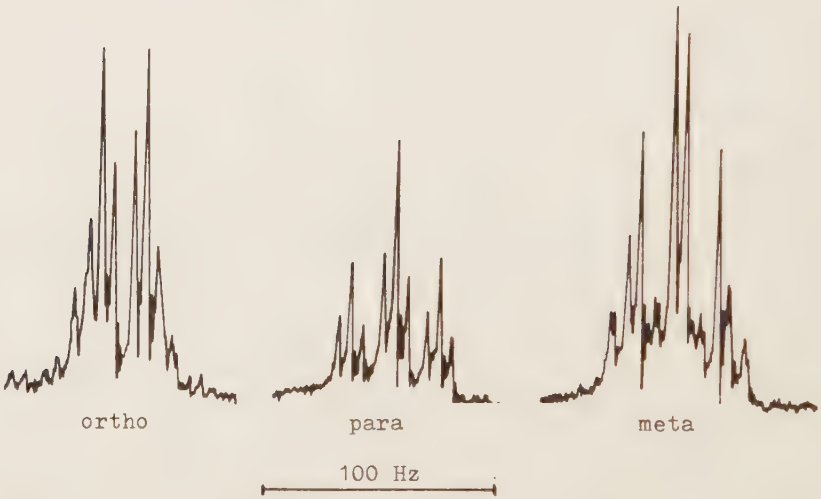
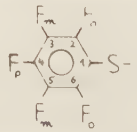


Abb. 37: ^{19}F-NMR-Spektrum von $C_6F_5SC(S)SCF_3$

In der Tabelle 17 sind als chemische Verschiebungen die Zentren der Banden angegeben. Wie man in der Abb. 37 deutlich erkennt, ist die para-Bande ein Triplett von Tripletts, dem die Kopplungskonstanteen J_{24} und J_{34} unmittelbar entnommen werden können.



Zur Bestimmung der anderen Kopplungskonstanten ist eine eingehende Analyse des Spektrums erforderlich[136,137], die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden konnte. Die Tabelle zeigt, daß die chemischen Verschiebungen der C_6F_5S-Gruppen in den neuen Verbindungen sehr lagekonstant sind. Am auffälligsten sind die Verschiebungen der o-Fluoratome in $(C_6F_5S)_4C$ und $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$, die um 4 – 5 ppm niedriger sind, als die der anderen neuen Verbindungen.

Von Hogben und Graham[137] wurde anhand der ^{19}F-NMR-Daten von 61 Pentafluorphenylverbindungen eine Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung des p-Fluoratoms und der Kopplungskonstante J_{24} gefunden, die durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$J_{24} = -0{,}453 \cdot \delta(F_p) + 71{,}98 \text{ (Standardabweichung 0,69 Hz).}$$

Wie die folgende Tabelle 18 zeigt, passen auch alle neuen C_6F_5S-Verbindungen sowie das $(C_6F_5S)_2Hg$[91] in diese Korrelation:

Tabelle 18: Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung des p-Fluoratoms und der Kopplungskonstante J_{24} in C_6F_5S-Verbindungen

Verbindungen	$\delta(F_p)$ [ppm]	J_{24}(exp.) [Hz]	J_{24}(ber.) [Hz]
$C_6F_5SC(S)Cl$	146,7	5,0	5,5
$(C_6F_5S)_2C{=}S$	146,5	5,0	5,6
$C_6F_5SC(S)SCF_3$	146,2	5,5	5,7
$C_6F_5SC(S)SeCF_3$	146,3	5,2	5,7
$(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$	145,2	6,0	6,2
$(C_6F_5S)_3CH$	149,2	4,0	4,4
$(C_6F_5S)_2Hg$[91]	160,8	1,2	0,9

In der Analogie zu den Ergebnissen von Hogben und Graham[137] hat J_{24} wahrscheinlich ein positives Vorzeichen. Die Substituenten der C_6F_5-Gruppe in den vorliegenden Verbindungen haben einen elektronenanziehenden Effekt im Gegensatz zum C_6F_5SH mit $J_{24} = 0$[137].

5.3.2.2 ^{19}F-NMR-Parameter der CF_3S- und CF_3Se-Gruppen

In der folgenden Tabelle 19 sind die chemischen Verschiebungen der CF_3Se- und CF_3S-Gruppen der neuen Verbindungen aufgelistet.

Vergleicht man diese Daten mit den chemischen Verschiebungen anderer an Kohlenstoff gebundener CF_3S- und CF_3Se-Gruppen[31], so findet man folgende ^{19}F-NMR-Absorptionsbereiche:

CF_3S-C : 36 – 45 ppm (gegen CCl_3F)

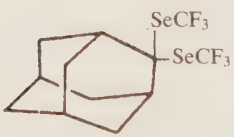
CF_3Se-C : 32 – 37 ppm (gegen CCl_3F)

Poly-CF_3E (E = S oder Se)-substituierte Kohlenstoffverbindungen absorbieren im unteren Teil dieses Bereichs. Zum Vergleich seien hier die folgenden Daten angegeben:

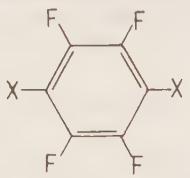
Verbindungen	δ[ppm]	Literatur
$(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$	36,9	13
$(CF_3S)_4C$	37,9	31
$(CF_3Se)_4C$	32,7	31

Bemerkenswert sind noch die F-F-Kopplungen in den drei neuen hexasubstituierten Äthanderivaten. Da über sechs Bindungen normalerweise keine Kopplung zu beobachten ist (vgl. z.B. $CF_3SeC(S)SCF_3$), kann man schließen, daß aufgrund der räumlichen Nähe der CF_3E-Grupen eine Raumkopplung stattfindet. Während beim $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$und $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ die erwarteten Quartett- und Septett-Aufspaltungen zu beobachten sind, ist im $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$ das Signal der CF_3S-Gruppe zu einem Quintett aufgespalten. Dies ist überraschend, denn in den Verbindungen $CF_3S\text{-}C_6F_5$ und $CF_3S\text{-}SC_6F_5$ beobachtet man nur eine Triplett-Aufspaltung durch die ortho-Fluoratome der Pentafluorphenylgruppe[92].

Tabelle 19: ^{19}F-NMR-Daten der neuen CF_3S- und CF_3Se-Verbindungen

Verbindungen	δ(CF_3S) [ppm]	δ(CF_3Se) [ppm]	Kopplungskonstante [Hz]
$CF_3SeC(S)SCF_3$	42,9 (s)	35,6 (s)	
$CF_3SC(S)SC_6F_5$	41,7 (s)		
$CF_3SeC(S)SC_6F_5$		35,0 (s)	
$[(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}]_2$	37,4 (sp)	33,9 (q)	sp : J_{FF} = 4,5 q : J_{FF} = 4,0
$[(CF_3S)_2(CF_3S)C\text{-}]_2$	36,2 (q)	33,1 (sp)	sp : J_{FF} = 3,5 q : J_{FF} = 3,5
$[(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}]_2$	36,9 (qi)		$^7J(CF_3\text{-}F_o)$ = 3,0
$(CF_3Se)_3CH$		32,9 (s)	
$(CF_3Se)_2C{=}C(SeCF_3)(SCF_3)$	40,6 (s, br)	34,5 (s, br) 34,2 (s, br) 34,1 (s, br)	
$CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$		33,5 (s)	
		32,3 (s) oder 32,4 (s)	
$(CF_3Se)_3CF$		32,1 (d) δ(CF) = 81,4 ppm (dz)	$^4J_{FF}$ = 7,0

In diesem Zusammenhang ist eine Arbeit von Burdon[110c] interessant, der in den ^{1}H-NMR-Spektren von 1,2,4,5-tetrafluorsubstituierten Benzolen ebenfalls eine Quintettaufspaltung findet. Er weist daraufhin, daß dies nicht notwendigerweise bedeutet, daß die Methylprotonen auch mit den meta-Fluoratomen koppeln. Rechnungen zeigen[161], daß in einem $A_3XX'X''X'''A_3$-System, obwohl $J_{AX''} = 0$, das A-Spektrum ein Quintett mit der Aufspaltung $J_{AX/2}$ sein kann. Burdon[110c] findet in den ^{1}H-NMR-Spektren einer Vielzahl von unsymmetrisch substituierten Polyfluorbenzolen keinen Hinweis auf meta- und para-Fluor-Kopplungen mit der Seitenkette. Auch in den ^{19}F-NMR-Spektren von trifluormethylsubstituierten Fluorbenzolen[162] findet man im Signal der Seitenkette starke Kopplung (20 – 30 Hz) nur mit den ortho-Fluoratomen.



X = CH_3, $N(CH_3)_2$ und OCH_3

5.3.3 ^{13}C-NMR-Spektren

5.3.3.1 ^{13}C-NMR-Spektren von C_6F_5S-Verbindungen

In der folgenden Tabelle 20 sind die ^{13}C-NMR-Parameter der neu dargestellten C_6F_5S-Verbindungen aufgelistet. Die Nummerierung ist in der nebenstehenden Formel angegeben.

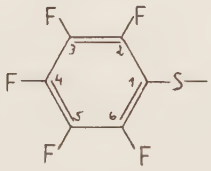


Tabelle 20: ^{13}C-NMR-Parameter der neuen C_6F_5S-Verbindungen

Verbindungen	C_1 δ[ppm]	$^2J_{CF}$	$C_{2,6}$ δ[ppm]	$^1J_{CF}$	$C_{3,5}$ δ[ppm]	$^1J_{CF}$	C_4 δ[ppm]	$^1J_{CF}$
$(C_6F_5S)_2C{=}S$	105,1	21	149,2	250	138,6	255	144,3	261
$C_6F_5SC(S)Cl$	107,0	20	146,8	248	138,6	256	144,2	261
$C_6F_5SC(S)SCF_3$	104,7	21	147,8	257	138,8	256	145,0	261
$C_6F_5SC(S)SeCF_3$	104,7	20	146,9	255	138,2	255	144,3	259
$[(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}]_2$	103,5	21	149,0	248	138,0	252	144,7	263
$(C_6F_5S)_3CH$*	106,3	26	147,6	250	137,9	254	143,1	259
C_6F_5SH[139]	106,8		144,0		138,3		139,4	

*δ(CH) = 61,1 ppm, $^1J_{CH}$ = 179,3 Hz; Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

Briggs und Randall[139] haben in den ^{13}C-NMR-Spektren von 17 verschiedenen Pentafluorphenylverbindungen gefunden, daß die Verschiebung des C_3 bei 138,1 ± 0,5 ppm liegt. Die Zuordnung des C_4-Signals erfolgt durch die von Briggs und Randall angegebene Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung des para-Fluor- und des para-Kohlenstoffatoms:

$$\delta(C_4) = 0{,}393 \cdot \delta - 0{,}124\ (\pm 0{,}38)\ \text{ppm}$$

Dabei ist die ^{13}C-Verschiebung auf die ^{13}C-Resonanz von C_6F_6 und die ^{19}F-Verschiebung ebenfalls auf C_6F_6 als Standard bezogen.

Die für C_1 gefundene Kopplungskonstante $^2J_{CF}$ von 20 – 21 Hz ist nahezu identisch mit den entsprechenden Werten von Fluorbenzol[140] und 1,3,5-Trifluor-2,4,6-trichlorbenzol[141]. Die in Tabelle 20 angegebenen Kopplungskonstanten $^1J_{CF}$ liegen in der Größenordnung, die bei einer Vielzahl von substituierten Fluorbenzolen gefunden wurde (vgl. Lit. 105, S. 364).

5.3.3.2 ^{13}C-NMR-Parameter der CF_3S-, CF_3Se- und C=S-Gruppen

In der Tabelle 21 sind unter anderem die ^{13}C-NMR-Parameter der CF_3S- und CF_3Se-Gruppen in den neuen Verbindungen aufgeführt. Wie der Vergleich mit CF_3S-substituierten Heterocyclen[142], CF_3S-substituierten Aminen[145] und anderen CF_3S-substituierten Kohlenstoffverbindungen[94] zeigt, sind die ^{13}C-Parameter der CF_3S-Gruppe gegenüber der chemischen Umgebung weitgehend invariant. Das gleiche gilt für die ^{13}C-Resonanzen der CF_3Se-Gruppe, wie ein Vergleich mit den wenigen bisher bekannten Daten[143] zeigt. Die Kopplungskonstanten $^1J_{CF}$ der CF_3S- und CF_3Se-Gruppen sind ähnlich invariant wie die chemischen Verschiebungen[104, 142, 143]. In allen Fällen ist die Kopplungskonstante des CF_3Se-Kohlenstoffs etwa 10 Hz größer als die des CF_3S-Kohlenstoffs.

Tabelle 21: ^{13}C-NMR-Daten der CF_3S-, CF_3Se- und Thiocarbonylkohlenstoffe

Verbindungen	CF_3S δ[ppm]	$^1J_{CF}$	CF_3Se δ[ppm]	$^1J_{CF}$	C=S δ[ppm]	
$CF_3SeC(S)SCF_3$	127,0	314,7	123,0	337,6	193,8	
$(C_6F_5S)_2C{=}S$					211,0	
$C_6F_5SC(S)Cl$					190,3	
$C_6F_5SC(S)SCF_3$	127,8	314,7			203,7	
$C_6F_5SC(S)SeCF_3$		12	3,0	337,6	202,9	
$[(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}]_2$	128,2	313,3	122,6	337,7		
$[(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}]_2$	127,5	314,7	121,9	337,6		
$[(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}]_2$	127,4	316,6				
$CF_3SeC(O)\text{-}C(O)SeCF_3$			121,6	333,8	δ(C=O)	= 186,5
$(CF_3Se)_4C$			123,8	339,5	δ(C)	= 12,9

Mit Ausnahme des $C_6F_5SC(S)Cl$ weisen die C_6F_5S-substituierten Thiocarbonylverbindungen in Tabelle 21 eine im Vergleich zum $(CF_3S)_2C{=}S$ ($\delta(^{13}C)$ = 194,4 ppm[144]) geringere Abschirmung des Thiocarbonylkohlenstoffs auf. Das heißt, die π-Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und C_6F_5S-Gruppen ist noch geringer als die der CF_3S-Gruppen. Wie die vorliegenden Daten zeigen, besteht in dieser Hinsicht kein signifikanter Unterschied zwischen der CF_3S- und der CF_3Se-Gruppe.

5.3.4 ^{77}Se-NMR-Spektren

In der Tabelle 22 sind alle in dieser Arbeit bestimmten ^{77}Se-NMR-Daten mit einigen Vergleichswerten aus der Literatur aufgelistet.

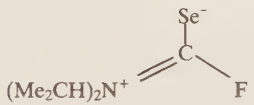
Tabelle 22: ^{77}Se-NMR-Parameter

Verbindungen	δ [ppm]	J_{SeF} [Hz]	Literatur
$(CF_3Se)_3CH$	621,3		d.A.
$(CF_3Se)_4C$	795,0		d.A.
$CF_3SeC(S)SCF_3$	973,6 (q von q)	$^2J_{SeF}$ = 15,9 $^4J_{SeF}$ = 3,7	d.A.
$C_6F_5SC(S)SeCF_3$	932,3 (q)	$^2J_{SeF}$ = 1,7	d.A.
$(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$	813,0		d.A.
$(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$	812,6		d.A.
$CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$	813,4 (q)	$^2J_{SeF}$ = 8,3	d.A.
$[(CH_3)_2CH]_2NC(Se)F$	265,1 (d)	$^2J_{SeF}$ = 177,0	d.A.
$F_2C{=}Se$	688	$^2J_{SeF}$ = 256[25)]	104
$(H_2N)_2C{=}Se$	180,5		104
$[(CH_3)_3C]_2C{=}Se$	2162		104

Standard: $(CH_3)_2Se$

Die ^{77}Se-NMR-Verschiebungen sind aufgrund der großen Elektronenhülle des Selens und der damit verbundenen Polarisierbarkeit äußerst empfindlich gegenüber elektronischen und strukturellen Veränderungen: Die ^{77}Se-chemischen Verschiebungen der bisher vermessenen Verbindungen überstreichen einen Bereich von 2609 ppm[104)]! Daher ist es bemerkenswert, daß die ^{77}Se-Abschirmung in dem Diselenooxalsäureester $CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$ nahezu identisch mit der in den Äthanderivaten $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ und $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ ist.

Wie in Abschn. 4.3.3.2 schon am ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum der neuen Selenocarbonylverbindung $(Me_2CH)_2NC(Se)F$ gezeigt wurde, hat die C-N-Bindung gemäß der mesomeren Struktur



beträchtlichen Doppelbindungscharakter, was zu einer erhöhten Abschirmung sowohl des Kohlenstoffs, als auch des Selenatoms führt. Im Di-tert-Butylselenoketon ist eine solche Struktur nicht möglich, so daß die extrem hohe ^{77}Se-Verschiebung dieser Substanz resultiert.

Die hier bestimmten Kopplungskonstanteen $^2J_{SeF}$ weisen, ebenso wie die von Marsden[116)] angegebenen Werte, keinen klaren Trend auf. Bemerkenswert ist, daß im $CF_3SeC(S)SCF_3$ über vier Bindungen eine größere Selen-Fluor-Kopplung (zumindest dem Betrage nach) gefunden wird, als im $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ über zwei Bindungen.

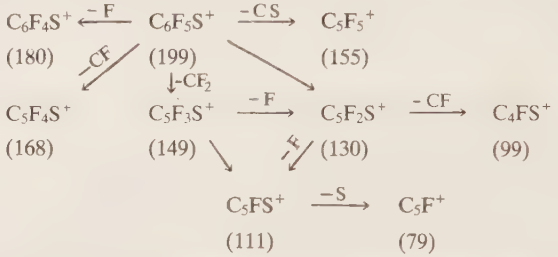
5.4 Massenspektren

5.4.1 Massenspektren der C_6F_5S-Verbindungen

In den Massenspektren der hier beschriebenen C_6F_5S-Verbindungen werden nur wenige Bruchstükke über 199 ($C_6F_5S^+$) gefunden. Besonders hervorzuheben sind hier 211 ($C_6F_5SC^+$) und 243 ($C_6F_5SCS^+$), die bei allen – nur beim $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$ fehlt m/e = 243 – neuen C_6F_5S-Verbindungen auftreten. Obwohl nur die Thiocarbonylverbindungen $C_6F_5SC(S)Cl$, $(C_6F_5S)_2C{=}S$, $C_6F_5SC(S)SCF_3$ und $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ den Molekülpeak zeigen, sind die Massenspektren auch für $(C_6F_5S)_3CH$, $(C_6F_5S)_4C$ und $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\text{-}C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$ charakteristisch: die

beiden Methanderivate zeigen die M^+-C_6F_5S-Fragmente, das Äthanderivat die Molekülhälfte als Basispeak.

Im Folgenden soll kurz auf die Fragmentierung der C_6F_5S-Gruppe eingegangen werden, die in folgendem Schema[147,148] teilweise dargestellt ist:



Des weiteren wurden noch folgende Bruchstücke in den Massenspektren von Pentafluorphenylverbindungen beobachtet[147]:

	$C_5F^+_x$	$C_3F^+_x$	$C_5F_xS^+$	$C_3F_xS^+$
x = 5	155			
4	136	112	168	
3	117	93	149	125
2	98	74	130	106
1	79	55	111	87

Die meisten dieser Fragmente treten allerdings nur in geringer Intensität auf und viele wurden in der vorliegenden Arbeit überhaupt nicht beobachtet. Die vollständigen Massenspektren der neuen Verbindungen samt Zuordnungen sind im experimentellen Teil angegeben.

5.4.2 Massenspektren der Äthanderivate $(CF_3S)_3C$-$C(SCF_3)_3$, $(CF_3S)_2(CF_3Se)C$-$C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ und $(CF_3Se)_2(CF_3S)C$-$C(SCF_3)(SeCF_3)_2$

Da in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, daß sich $(CF_3S)_3C$-$C(SCF_3)_3$ bei der Thermolyse in einem inerten Lösungsmittel vollkommen anders verhält als die beiden Selenanalogen, war es interessant, die Massenspektren dieser Verbindungen unter gleichen Bedingungen aufzunehmen, um zu sehen, ob durch den Elektronenstoß unterschiedliche Fragmentierungsmuster hervorgerufen werden. Die folgende Tabelle 23 zeigt die Häufigkeit wichtiger Fragmente der drei Äthanderivate. Bei den Peaks, die ein Isotopenmuster zeigen (Se), ist jeweils der intensivste Peak angegeben.

Tabelle 23: Massenspektren der Äthanderivate $[(CF_3S)_n(CF_3Se)_{3-n}C$-$]_2$

Fragment	n = 3	n = 2	n = 1
M^+-SCF_3	0,2	-	-
M^+-$SeCF_3$	-	-	0,7
M^+-2 SCF_3	2	-	1,2
M^+-2 $SeCF_3$	-	7,2	19
$M/2^+$	5	2,9	4
$(CF_3S)_2C_2S^+$	3	7,6	-
$(CF_3S)_2C^+$	6	1,6	-
$CF_3SC_2^+$	77	54	-
SC_2S^+	5	13	33
$SeCS^+$	-	7	9
CS_2^+	52	21	-
CF_3^+	100	100	100

Die Unterschiede in den Massenspektren sind im wesentlichen durch die schwächere C-Se-Bindung bedingt. Besonders auffällig ist, daß bei allen drei Äthanderivaten die Spaltung der C-C-Bindung nahezu mit der gleichen Häufigkeit auftritt. Die bevorzugte homolytische Dissoziation des $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ in Lösung findet also im Massenspektrum keine Entsprechung.

6 Experimenteller Teil

6.1 Analysenmethoden

Quantitative Elementarbestimmungen sind im Mikroanalytischen Labor des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt worden.*

Die *gaschromatographischen Analysen* wurden an einem Perkin-Elmer F 20 H Fraktometer mit einer 6 m Glassäule durchgeführt. Es wurde mit Temperaturprogramm (20 – 200 °C; 10 °C min^{-1}) und Helium (30 ml/min) als Trägergas gearbeitet.

Analytische Dünnschichtchromatogramme wurden auf Polygram SIL G/UV_{254} (Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) angefertigt. Als Laufmittel dienten Hexan oder Pentan.

Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli gemessen und sind nicht korrigiert.

Brechungsindices wurden mit einem Abbè-Refraktometer der Firma Zeiss bestimmt.

Massenspektroskopische Untersuchungen sind mit einem Varian MAT-Spektrometer, Modell CH-7, ausgeführt worden. Die Messungen erfolgten bei einer Anregungsenergie von 70 eV und einem Emissionsstrom von 100 A. Für die GC/MS-Kopplung wurden gepackte Säulen verwendet.**

Bruchstücke, die ein Isotopenmuster zeigen, wurden zur Vereinfachung nur durch die jeweilige Isotopenspitze charakterisiert. Der vollständige Peak ergibt sich aus der Isotopenverteilung: vgl. z.B. Literatur 103.

Infrarotspektren fester Substanzen wurden als KBr-Preßlinge oder Paraffin-Verreibung, die der flüssigen Verbindungen als Kapillarschicht zwischen KBr-Platten, und die Gasspektren in einer 10 cm langen Gasküvette mit KBr-Fenstern aufgenommen. Als Spektrometer für einfache Übersichtsmessungen wurde ein Perkin-Elmer 457 benutzt; die Spektren der reinen Substanzen wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 125 aufgezeichnet. Zur Charakterisierung der IR-Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breit, sh = Schulter. Die Bandenlagen sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Elektronenanregungsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 402 UV-Vis-Spektrophotometer oder Perkin-Elmer 550 Spektrophotometer aufgezeichnet. Es wurden 1 cm Quarzküvetten benutzt. Die verwendeten n-Hexan-Lösungen waren etwa 10^{-2} bzw. 10^{-5} molar.

---

* Frau *Bartholomeus* vom Lehrstuhl für Anorg. Chemie II danke ich für die Elemtaranalysen.

** Herrn *Dr. Müller* und den Mitarbeitern vom Lehrstuhl für Analytische Chemie an der RUB danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

^{19}F-NMR-Spektren sind mit einem Bruker HX-60/5-Spektrometer angefertigt worden. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur in 30 bis 50 %-igen Lösungen der Substanzen in C_6F_6 oder CCl_3F, die also als innerer Standard dienten. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm gegen CCl_3F angegeben.*

^{1}H-NMR-Spektren sind mit einem Perkin-Elmer R 12 A-(60 MHz), einem Bruker BP 80-(80 MHz) bzw. einem Bruker WM 250-(250 MHz)-Spektrometer aufgenommen worden. TMS wurde als innerer Standard verwendet. Für die 60 MHz-Spektren wurde Hexafluorbenzol und für die 80- und 250- MHz-Spektren Deuterochloroform als Lösungsmittel verwendet.**

^{13}C- und ^{77}Se-NMR-Spektren sind mit einem Bruker WM 250-Spektrometer aufgenommen worden. Als Lösungsmittel und Locksubstanz wurden $CDCl_3$ oder C_6D_6 benutzt. Die ^{13}C-Verschiebungen sind in ppm gegen TMS und die ^{77}Se-Verschiebungen in ppm gegen $(CH_3)_2Se$ angegeben. Alle Messungen wurden bei 296 K durchgeführt.***

Zur *Kennzeichnung der Kopplungen in den NMR-Spektren* wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qi = Quintett, sp = Septett, dz = Dezett, mult = nicht aufgelöstes Multiplett.

Die *ESR-Spektren* wurden mit einem Varian E 109 Spektrometer (Durchflußexperimente), einem Varian E 9 Spektrometer (Thermolyseversuche), sowie einem Bruker B-ER 420 Spektrometer (Spin-trapping-Experimente) gemessen.****

Die g-Faktoren wurden durch gleichzeitige Messung des Magnetfeldes und der Mikrowellenfrequenz, unter Berücksichtigung der Felddifferenz zwischen der ESR-Zelle und der NMR-Sonde bestimmt.

6.2 Ausgangsverbindungen

Die im Folgenden nicht aufgeführten Substanzen waren käufliche Präparate, die, wenn nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden.

Tributylzinnhydrid wird nach Kuivila, Beumel[149] durch Reduktion von Tributylzinnchlorid mit $LiAlH_4$ dargestellt.

Hexabromäthan wird nach Reboul[150] aus Tetrabromäthylen und Brom dargestellt.

Trifluormethylsulfenylchlorid, CF_3SCl, wird aus Trichlormethylsulfenylchlorid nach Tullock und Coffmann[151] dargestellt.

---

* Den Herren *Dipl.-Chem. Walz, Dr. Kortmann, Behle* und *Meißner* vom Lehrstuhl für Anorg. Chemie II danke ich für die Aufnahme der ^{19}F-NMR-Spektren.

** Für die Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren danke ich den Herren *Dietrich* und *Hartmann*.

*** Für die Aufnahme der ^{13}C- und ^{77}Se-NMR-Spektren danke ich Herrn *Behle*.

**** Für die Aufnahme der ESR-Spektren danke ich Herrn *Michels* (Lehrstuhl für Physikalische Chemie I) und Herrn *Höfer* (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mühlheim/Ruhr).

Trifluormethylsulfenylbromid, CF_3SBr, entsteht nach Häberlein[152] bei der Synthese von $(CF_3S)_2NBBr_2$ aus BBr_3 und $(CF_3S)_3N$.

Bis(trifluormethyl)disulfan, CF_3SSCF_3, entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese von CF_3SCl[151] und wird durch fraktionierte Kondensation abgetrennt.

Tris(trifluormethylthio)amin, $(CF_3S)_3N$, wird nach Haas et al.[153] aus CF_3SNH_2 und CF_3SCl mit Trimethylamin synthetisiert.

Bis(trifluormethylthio)quecksilber, $(CF_3S)_2Hg$, wird nach Man, Coffmann und Muetterties[154] aus Quecksilber(II)fluorid und Schwefelkohlenstoff hergestellt.

Tetrakis(trifluormethylthio)methan, $(CF_3S)_4C$, wird nach Harris[33] durch Umsetzung von CBr_2Cl_2 mit $(CF_3S)_2Hg$ hergestellt.

Tetrakis(trifluormethylthio)äthylen, $(CF_3S)_2C{=}C(SCF_3)_2$,wurde durch Umsetzung von CBr_4 mit $(CF_3S)_2Hg$ in Anlehnung an die Vorschrift von Harris[33,31] im Autoklaven erhalten.

Bis(trifluormethyl)trithiocarbonat, $(CF_3S)_2C{=}S$, wurde nach Haas und Klug[89] aus Thiocarbonyldifluorid durch eine Trimerisierungsreaktion mit Cäsiumfluorid als Katalysator synthetisiert.

Trifluormethylthio-thiocarbonylfluorid, $CF_3SC(S)F$, entsteht bei der Synthese des $(CF_3S)_2C{=}S$[89] als Nebenprodukt und wird durch fraktionierte Destillation abgetrennt.

Trifluormethylthio-thiocarbonylbromid, $CF_3SC(S)Br$, wird nach Diderrich und Haas[26] aus $CF_3SC(S)F$ durch Halogenaustausch mit BBr_3 synthetisiert.

Hexakis(trifluormethylthio)äthan, $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$, wird nach Haas und Schlosser[13] durch Photolyse ($\lambda_{max} = 300$ nm) von $(CF_3S)_2C{=}S$ in Hexan dargestellt.

Bis(trifluormethyl)pentathiodiperoxycarbonat, $(CF_3SS)_2C{=}S$, wird nach Diderrich und Haas[26] aus CF_3SCl und $Na_2CS_3 \cdot 3H_2O$ dargestellt.

Tris(trifluormethyldithio)chlormethan, $(CF_3SS)_3CCl$, erhält man nach Haas und Diderrich[26] durch Umsetzung von Tl_2CS_3 mit CF_3SCl.

Bis(trifluormethyl)trisulfan, CF_3SSSCF_3, erhält man durch Umsetzung[156] von SCl_2 mit $(CF_3S)_2Hg$ bei Raumtemperatur.

Bis(trifluormethyl)tetrasulfan, $CF_3SSSSCF_3$, entsteht bei der Umsetzung von $BaCS_3$[157] mit CF_3SCl (in einer Teflonbombe, die man in einem Aceton/CO_2-Kältebad langsam auf Raumtemperatur kommen läßt: wichtig wegen exothermer Reaktion) und wird durch fraktionierte Destillation an einer Spaltrohrkolonne (Kp_{17-20} 51 – 53 °C) isoliert.

Bis(trifluormethylseleno)quecksilber, $(CF_3Se)_2Hg$, wird durch Umsetzung von Silbertrifluoracetat mit Selen zum $CF_3SeSeCF_3$ und anschließender Reaktion des Zwischenprodukts mit Quecksilber dargestellt[158].

Reines Bis(trifluormethyl)diselan, $CF_3SeSeCF_3$, erhält man durch Umsetzung von Jod mit $(CF_3Se)_2Hg$[159].

Trifluormethylseleno-thiocarbonylfluorid, $CF_3SeC(S)F$, erhält man nach Haas et al.[25] aus ClC(S)F durch Umsetzung mit $(CF_3Se)_2Hg$.

Trifluormethylseleno-thiocarbonylchlorid, $CF_3SeC(S)Cl$, wird nach Haas et al.[25] aus $CF_3SeC(S)F$ durch Halogenaustausch mit BCl_3 dargestellt.

Tris(trifluormethylseleno)boran, $(CF_3Se)_3B$, wird nach Haas et al.[25] durch Umsetzung von BBr_3 mit $(CF_3Se)_2Hg$ erhalten.

Pentafluorthiophenol, C_6F_5SH, wird aus Hexafluorbenzol mit Natriumhydrogensulfid in Äthylenglykol/Dimethylformamid hergestellt[160].

Bis(pentafluorphenylthio)quecksilber, $(C_6F_5S)_2Hg$, wird nach Peach[91] aus C_6F_5SH und einer wässrigen Lösung von $Hg(NO_3)_2$ hergestellt.

Bis(pentafluorphenylthio)blei, $(C_6F_5S)_2Pb$, wird nach Peach[91] aus C_6F_5SH und einer wässrigen Lösung von $Pb(NO_3)_2$ hergestellt.

Bis(pentafluorphenyl)disulfan[106,107], $C_6F_5SSC_6F_5$, entsteht bei den Umsetzungen von $(C_6F_5S)_2Pb$ mit $CHBr_3$, $CHBrCl_2$ und CBr_4 als Neben- bzw. Beiprodukt. Die Substanz kann durch Sublimation (Ölpumpenvakuum, Raumtemperatur) oder durch Chromatographie über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: Pentan) gereinigt werden.

Tris(trifluormethylseleno)methan, $(CF_3Se)_3CH$[31], wird aus stöchiometrischen Mengen $(CF_3Se)_2Hg$ und CHJ_3 (bei der Reaktion mit Jodiden werden beide CF_3Se-gruppen ausgetauscht!) durch langsames Erhitzen (zwecks Vermeidung von Überhitzung) auf 80 °C dargestellt. Nach drei bis vier Stunden ist die Reaktion beendet, was an der Bildung des roten HgJ_2 leicht zu erkennen ist. An der Vakuumapparatur erhält man durch Ausfraktionierung der leichtflüchtigen Produkte reines $(CF_3Se)_3CH$ als farblose Flüsigkeit in Ausbeuten von ca. 70 % d. Th..

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals ^{13}C- und ^{77}Se-NMR-Daten dieser Verbindung gemessen:

^{13}C-NMR:	$\delta(CF_3Se)$	=	123,6 ppm (q)	$^1J_{CF}$	=	335,7 Hz
	$\delta(CH)$	=	15,2 ppm (d)	$^1J_{CH}$	=	175,5 Hz

Für die Bereitstellung von CF_3SCl, $(CF_3S)_2Hg$, $(CF_3S)_4C$, $(CF_3S)_2C{=}S$, $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ und $(CF_3Se)_2Hg$ danke ich den Herren *Brüggemann, Kalthoff, Liebich* und *Lügger* vom Lehrstuhl für Anorg. Chemie II. Für die Überlassung von $(CF_3S)_3N$ und CF_3SBr danke ich Frau *Dipl.-Chem. Willert-Porada*, und für das $CF_3SC(S)F$ danke ich Frau *Dipl.-Chem. Lingel*.

^{77}Se-NMR: δ = 621,3 ppm, Kopplung nicht aufgelöst.

Tetrakis(trifluormethylseleno)methan, $(CF_3Se)_4C$[31], wird durch Umsetzung von $(CF_3Se)_2Hg$ mit CBr_4 (Molverhältnis 4,7:1) bei 65 °C dargestellt. Die Reaktion wird wenige Minuten nach dem Erstarren der Schmelze abgebrochen. Die Ausbeuten liegen bei 60 % d. Th. bezogen auf CBr_4. Durch sorgfältiges Umkondensieren an der Vakuumapparatur kann das Produkt von geringen Beimengungen nicht umgesetzten Tetrabrommethans gereinigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals ^{13}C- und ^{77}Se-NMR-Daten dieser Verbindung gemessen:

^{13}C-NMR: δ(CF_3Se) = 123,8 ppm (q) $^1J_{CF}$ = 339,5 Hz
δ(=C=) = 12,9 ppm (s)

^{77}Se-NMR: δ = 795,0 ppm (Kopplung nicht aufgelöst)

6.3 Beschreibung der Versuche

ESR-Experimente

Für die *Röhrchenversuche* wurden Quarzröhrchen mit einem Außendurchmesser von 3 bzw. 5 mm verwendet. Proben mit leicht flüchtigen Substanzen wurden an der Vakuumapparatur mit flüssigem N_2 eingefroren, evakuiert, auftauen gelassen und mit trockenem, sauerstoffreiem Stickstoff (99,999 %; Oxysorb) begast. Diese Prozedur wurde vier- bis fünfmal wiederholt, bevor das Röhrchen abgeschmolzen wurde.

Die Proben für die *ESR-Thermolyse* wurden nach 15 minütigem Einleiten von Argon (99,999 %) in ein offenes Röhrchen, das anschließend mit einem Schliffstopfen verschlossen wurde, von Sauerstoff befreit. Als Lösungsmittel für die Pyrolysen dienten frisch destilliertes Mesitylen und Diphenyläther. Die anderen verwendeten Lösungsmittel – Benzol, Tetrachlormethan und n-Hexan – waren von der besten käuflichen Qualität und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Für die *Durchflußexperimente* wurde eine ca. 10^{-3} molare Lösung des Substrats in Benzol, bzw. für die Tieftemperaturexperimente in Hexan, angesetzt und ca. 20 min. durch Einleiten von Argon „entlüftet". Anschließend wurde die Lösung mittels Argon durch eine Durchflußküvette aus Quarz gedrückt, die in der Cavity des ESR-Spektrometers montiert ist. Die Bestrahlung erfolgt mit dem ungefilterten Licht eines Quecksilberhöchstdruckbrenners SP 1000.

Spin-trapping-Experimente

Die Lösungen von *Phenyl-tert-butylnitron* in Benzol, Tetrachlormethan und n-Hexan wurden 0,1 molar angesetzt und jeweils 0,3 ml der Stammlösung für die Bereitung einer Probe verwendet. Leicht flüchtige Substrate wurden an der Vakuumapparatur aufkondensiert und schwer flüchtige Substanzen im Röhrchen vorgelegt.

Die Stammlösungen von *Nitroso-tert.-butan* wurden in einer Glovebox unter Argon angesetzt.

Alle Proben für die Spin-trapping-Experimente wurden, wie oben beschrieben, durch die

Einfrier-Abtau-Methode entlüftet und abgeschmolzen. Sie wurden mit flüssigem N_2 gekühlt und erst unmittelbar vor der Messung, die in allen Fällen bei Raumtemperatur erfolgte, aufgetaut.

Für die UV-Bestrahlung der abgeschmolzenen Röhrchen wurde eine Tauchlampe TQ 150 (Hanau) verwendet, die vor der Cavity des Spektrometers montiert wurde.

Radikal-Abfangversuche mit Galvinoxyl, Koelschem Radikal und Diphenylpicrylhydrazyl

Es wurden jeweils etwa $2 \cdot 10^{-2}$ molare benzolische Lösungen von $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ und $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ angesetzt. Die Lösungen der Radikalfänger (ca. 10^{-3} molar in Benzol) und der Substrate wurden in eine Doppelkammerküvette gegeben und mit N_2 (99,999 % Oxysorb) ca. 20 Minuten gespült. Die getrennten Lösungen wurden dann vermischt und die zeitliche Abnahme der UV-Absorption verfolgt.* Durch Blindversuche wurde gesichert, daß die langsame Abnahme der Extinktion der Radikalfänger nicht durch die Anwesenheit der Äthanderivate beeinflußt wird.

Thermolyse von $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$

Für *kinetische Tests* diente als Lösungsmittel frisch destilliertes Chlorbenzol, welches mit 10 Vol. % C_6D_6 versetzt wurde. Das Äthanderivat wurde aus Hexan umkristallisiert. Es wurden Lösungen mit drei verschiedenen Konzentrationen angesetzt – $9{,}3 \cdot 10^{-3}$M, $13{,}9 \cdot 10^{-3}$M und $20{,}1 \cdot 10^{-3}$M – von denen jedoch die letztere wegen der unvollständigen Auflösung des Äthanderivats verworfen werden mußte. Vor Beginn der Thermolyse wurden die in einem 10-mm-NMR-Röhrchen befindlichen Lösungen 10 Minuten mit Argon gespült. Nach geeigneten Zeitabständen wurden die Proben gleichzeitig aus dem Thermostaten (Haake FS2) entnommen und in einem Eisbad abgeschreckt. Die Aufnahme der ^{19}F-NMR-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur.

Darstellung von $(CF_3Se)_2C{=}S$[25]

In einem 50 ml Rundkolben werden 20 g (40,3 mmol) $(CF_3Se)_2Hg$ vorgelegt und 2,3 g (20 mmol) frisch destilliertes Thiophosgen aufkondensiert. Das Reaktionsgefäß wird zum Schutz vor Sonnenlicht mit Aluminiumfolie umhüllt und drei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Für die präparative Photolyse zur Darstellung von $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ kann das abkondensierte, leicht flüchtige Rohprodukt verwendet werden, das als Hauptverunreinigung $CF_3SeSeCF_3$ enthält.

Durch Fraktionierung an der Vakuumapparatur (-50/-196 °C) erhält man 6,0 g $(CF_3Se)_2C{=}S$ (88 % d. Th.) als tiefrot gefärbte Flüssigkeit.

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 509 nm (24), 315 (6600), 273 (4800), 209 (8200).

---

* Für DPPH wurde die Extinktion bei 532 nm, für das Koelsche Radikal bei 521 nm verfolgt.

Darstellung von $CF_3SeC(S)SCF_3$

a: In einem 50 ml Rundkolben werden 14,0 g (29,2 mmol) $(CF_3Se)_2Hg$ vorgelegt und 6,5 g (22,1 mmol) $CF_3SC(S)Br$ aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Eisbad gekühlt, mit Alufolie vor Sonneneinstrahlung geschützt und über Nacht stehen gelassen. Durch Abkondensieren erhält man 7,3 g Rohprodukt (86 % d. Th.), das nur durch geringe Mengen $CF_3SeSeCF_3$ und einige nicht identifizierte Substanzen verunreinigt war.

b: Wie unter *a* beschrieben, werden 3,6 g (9 mmol) $(CF_3S)_2Hg$ und 2,0 g (8,8 mmol) $CF_3SeC(S)Cl$ umgesetzt. Durch Abkondensieren erhält man 2,1 g Rohprodukt (81 % d. Th.) von vergleichbarem Reinheitsgehalt wie das Produkt unter *a*.

Zur Synthese von $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ sind die nach *a* und *b* dargestellten Rohprodukte direkt einsetzbar. Die analytische Probe wurde durch zweimalige Auftrennung am präparativen Gaschromatographen* (OV 17, 10 % Beleg., 6 mm ∅, 4,5 m, 100 °C, He-Strom: 80 ml/min) gewonnen.

$CF_3SeC(S)SCF_3$ ist eine tiefrote, leicht flüchtige (Dampfdruck bei RT ca. 5 Torr) Flüssigkeit.

$C_3F_6S_2Se$ (293,102)

Ber.: C 12,29 % S 21,88 %
Gef.: C 12,3 % S 19,4 %

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3S)$ = 42,9 ppm (s)
$\delta(CF_3Se)$ = 35,6 ppm (s)

^{13}C-NMR: $\delta(CF_3Se)$ = 127,0 ppm (q) $^1J_{CF}$ = 337,6 Hz
$\delta(CF_3S)$ = 127,0 ppm (q) $^1J_{CF}$ = 314,7 Hz
$\delta(=C(S))$ = 193,8 ppm (s)

^{77}Se-NMR: δ = 973,6 ppm (q von q) $^2J_{SeF}$ = 15,9 Hz $^4J_{SeF}$ = 3,7 Hz

Massenspektrum:

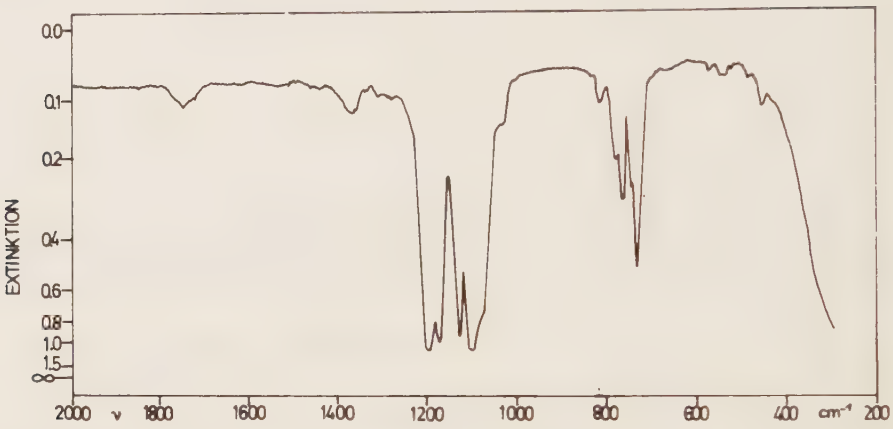
m/e (rel. Int.)	294 (2)	193 (3)	149 (4)	145 (100)	124 (12)
Fragment	M^+	CF_3SeCS^+	CF_3Se^+	CF_3SCS^+	$SeCS^+$

80 (5)	76 (33)	69 (91)
Se^+	CS_2^+	CF_3^+

* Ich danke Herrn *Vedder*, Lehrstuhl für Anorg. Chemie II, für die Durchführung der GC-Trennungen.

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 499 nm (22), 318 (4400), 271 (6300), 206 (7500)

IR-Spektrum: (Gas, 5 Torr)



1740 (w, br), 1565 (w,br), 1195 (vs), 1170 (vs), 1100 (vs), 810 (w), 777 (m), 762 (s), 729 (s), 540 (w), 450 (w).

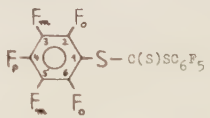
Darstellung von $(C_6F_5S)_2C{=}S$

Zu einer Lösung von 2,9 g (25,2 mmol) Thiophosgen in 100 ml Pentan werden 15 g (24,8 mmol) $(C_6F_5S)_2Pb$ gegeben. Die Suspension wird in einem 250 ml Rundkolben magnetisch gerührt und über Nacht zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene $PbCl_2$ wird abfiltriert und das Filtrat in einer Tiefkühltruhe auf -85 °C abgekühlt. Die kalte Mutterlauge wird abdekantiert und der verbleibende gelbe Feststoff durch Sublimation im Ölpumpenvakuum (Badtemperatur 50 °C) gereinigt. Aus der Mutterlauge kann durch Destillation nach Entfernen des Lösungsmittels $C_6F_5SC(S)Cl$ erhalten werden. $(C_6F_5S)_2C{=}S$ wird als gelber, kristalliner Feststoff F: 78 – 80 °C, erhalten.

Ausbeute: 5,3 g (11,9 mmol), 48,6 % d. Th. bezogen auf $(C_6F_5S)_2Pb$.

^{19}F-NMR:

$\delta(F_o)$	=	130,5 ppm (mult)	
$\delta(F_m)$	=	160,3 ppm (mult)	
$\delta(F_p)$	=	146,5 ppm (t von t)	



J_{24} (= J_{46}) = 5 Hz

J_{34} (= J_{45}) = 19 Hz

^{13}C-NMR: δ(-C(S)-) = 211,0 ppm

$\delta(C_1)$ = 105,1 ppm [t (21,0 Hz) von d (3,8 Hz)]

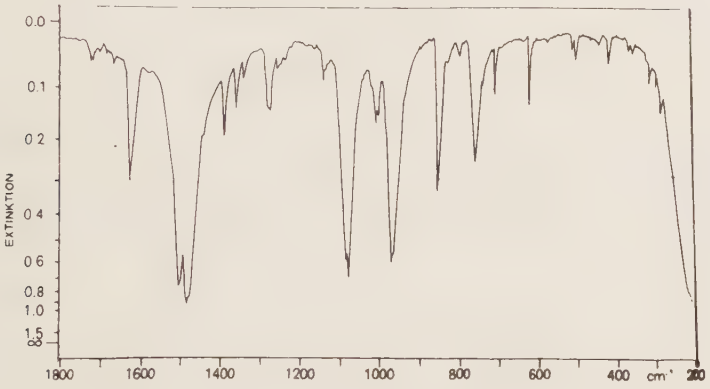
$\delta(C_2)$ = 149,2 ppm [d (250 Hz) von mult]

$\delta(C_3)$ = 138,6 ppm [d (255 Hz) von mult]

$\delta(C_4)$ = 144,3 ppm [d (261 Hz) von mult]

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 452 nm (27,7), 304 (sh, 14200), 276 (25000), 217 (34200)

IR-Spektrum (KBr-Pille):



1730 (w), 1630 (s), 1508 (vs), 1485 (vs), 1399 (m), 1366 (m), 1350 (w), 1342 (w), 1272 (m), 1145 (w), 1080 (vs), 1012 (m), 1008 (m), 970 (vs), 857 (s), 760 (s), 712 (m), 626 (m), 508 (w), 425 (w).

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	442 (6)	243 (100)	211 (23)	199 (53)	167 (7)	155 (24)	149 (9)
Fragment	M^+	$C_6F_5SCS^+$	$C_6F_5SC^+$	$C_6F_5S^+$	$C_6F_5^+$	$C_5F_5^+$	$C_5F_3S^+$

131 (3)	117 (13)	111 (3)	105 (3)	101 (2)	98 (2)	93 (6)	87 (6)	85 (5)
$C_3F_5^+$	$C_3F_3^+$	$C_5F_5^+$	$C_4F_3^+$	CF_3S^+	$C_5F_2^+$	$C_3F_3^+$	C_3FS^+	

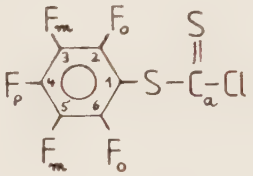
76 (7)	69 (18)	63 (4)
CS_2^+	CF_3^+	CFS^+

Darstellung von $C_6F_5SC(S)Cl$

In einem 250 ml Rundkolben wurden 15 g (24,8 mmol) $(C_6F_5S)_2Pb$ in einer Lösung von 12,4 (107,8 mmol) $Cl_2C{=}S$ in Pentan suspendiert, über Nacht abfiltriert und das Lösungsmittel zusammen mit überschüssigem $Cl_2C{=}S$ abkondensiert. Der rötlich-orange gefärbte Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum an einer Zinckeapparatur destilliert Man erhält das $C_6F_5SC(S)Cl$ als gelb-orangefarbenes Öl, das selbst bei -38 °C noch nicht erstarrt.

Ausbeute: 8,3 g (60 % d. Th. bezogen auf $(C_6F_5S)_2Pb$).

$C_7ClF_5S_2$ (278,65)



Ber.: C 30,17 % Cl 12,72 %

Gef.: C 30,2 % Cl 12,8 %

^{19}F-NMR:

$\delta(F_o)$	=	131,2 ppm			
$\delta(F_m)$	=	160,3 ppm			
$\delta(F_p)$	=	146,7 ppm	J_{24}	=	5,0 Hz
			J_{34}	=	19,5 Hz

^{13}C-NMR:

$\delta(C_a)$	=	190,3 ppm (s)			
$\delta(C_1)$	=	107,0 ppm (t)	$^2J_{CF}$	=	220 Hz
$\delta(C_2)$	=	146,8 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	248 Hz
$\delta(C_3)$	=	138,1 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	256 Hz
$\delta(C_4)$	=	144,2 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	261 Hz

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 440 nm (11), 295 (6500), 281 (6800), 212 (13000)

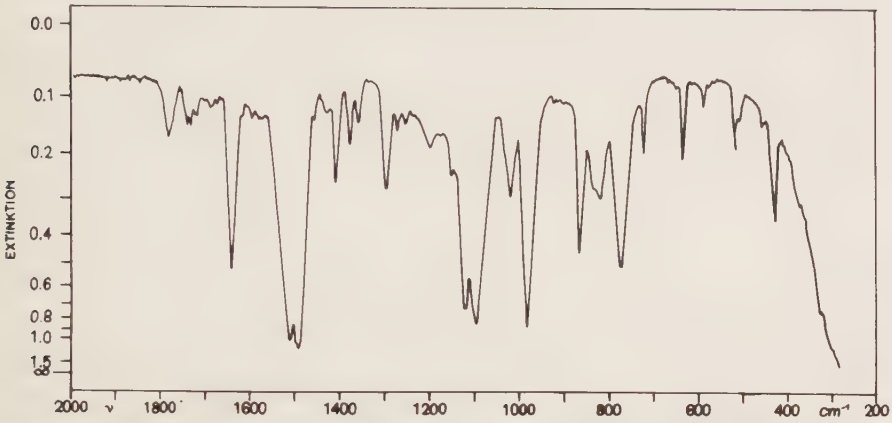
Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	278 (15)	243 (14)	211 (7)	199 (20)	167 (4)
Fragment	M^+	$C_6F_5SCS^+$	$C_6F_5SC^+$	$C_6F_5S^+$	$C_6F_5^+$

155 (21)	149 (9)	131 (2)	117 (13)	111 (4)	98 (3)
$C_5F_5^+$	$C_5F_3S^+$	$C_3F_5^+$	$C_5F_3^+$	C_5FS^+	$C_5F_2^+$

93 (7)	87 (6)	79 (100)	78 (25)	76 (11)	69 (9)	63 (3)
$C_3F_3^+$	C_3FS^+	$ClCS^+$		CS_2^+	CF_3^+	CFS^+

IR-Spektrum:



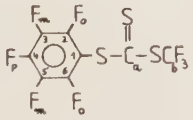
1780 (m), 1735 (w), 1640 (s), 1512 (vs), 1493 (vs), 1410 (m), 1378 (m), 1360 (w), 1298 (m), 1270 (w), 1255 (w), 1200 (w), 1120 (vs), 1095 (vs), 1021 (m), 980 (vs), 867 (s), 820 (s), 775 (s), 723 (m), 638 (m), 590 (w), 520 (m), 430 (m)

Darstellung von $C_6F_5SC(S)SCF_3$

In einem 100 ml Rundkolben werden 7,5 g (26,9 mmol) $C_6F_5SC(S)Cl$ und 12 g (29,6 mmol) $(CF_3S)_2Hg$ in 50 ml Pentan gelöst und über Nacht am Rückfluß gekocht. Sowohl dünnschicht- als auch gaschromatographisch läßt sich der Reaktionsverlauf überwachen. Zur Beseitigung des überschüssigen $(CF_3S)_2Hg$ – dieser ist notwendig, damit die Reaktion vollständig abläuft – wird trockenes HCl-Gas solange eingeleitet, bis kein $HgCl_2$ mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert. Nachdem das Pentan abdestilliert worden ist, wird das rote, ölige Rohprodukt im Ölpumpenvakuum in einer Zincke-Apparatur destilliert (Badtemperatur 110 °C). Man erhält das $C_6F_5SC(S)SCF_3$ als rote, stark lichtbrechende ($n_D^{21} = 1{,}5188$) Flüssigkeit vom $Kp_{0,8}$ 70 °C.

Ausbeute: 6,0 g (65 % d. Th. bezogen auf $C_6F_5SC(S)Cl$).

$C_8F_8S_3$ (344,255)



Ber.: C 27,91 %

Gef.: C 27,8 %

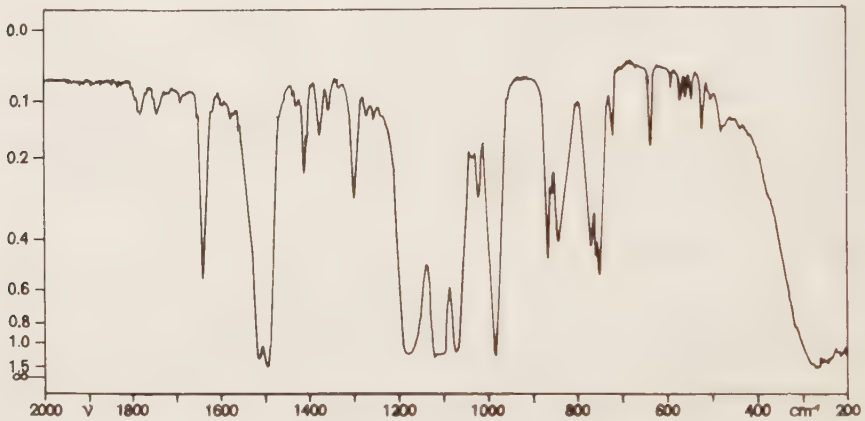
^{19}F-NMR:

$\delta(CF_3S)$	=	41,7 ppm (s)				
$\delta(F_o)$	=	130,4 ppm (mult)				
$\delta(F_m)$	=	160,3 ppm (mult)				
$\delta(F_p)$	=	146,2 ppm (t von t)	J_{34}	=	19,5 Hz	
			J_{24}	=	5,5 Hz	

^{13}C-NMR:	$\delta(C_a)$	=	203,7 ppm (s)			
	$\delta(C_b)$	=	127,8 ppm (q)	$^1J_{CF}$	=	314,7 Hz
	$\delta(C_1)$	=	104,7 ppm (t)	$^2J_{CF}$	=	21,0 Hz
	$\delta(C_2)$	=	147,8 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	257,5 Hz
	$\delta(C_3)$	=	138,8 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	255,6 Hz
	$\delta(C_4)$	=	145,0 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	261,3 Hz

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 471 nm (24,6), 306 (sh, 13 300), 267 (20 600), 210 (34 100)

IR-Spektrum:



1780 (w), 1760 (w), 1640 (vs), 1513 (vs), 1495 (vs), 1410 (m), 1375 (w), 1358 (w), 1299 (m), 1270 (w), 1253 (w), 1175 (vs), 1110 (vs), 1070 (vs), 1020 (m), 980 (vs), 865 (s), 840 (s), 770 (s), 760 (s), 752 (s), 721 (m), 633 (m), 590 (w), 569 (w), 555 (w), 542 (w), 520 (m).

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	344 (8)	300 (2)	243 (9)	211 (5)	199 (30)	155 (29)	149 (9)
Fragment	M^+	$C_6F_5SSCF_3^+$	$C_6F_5SCS^+$	$C_6F_5SC^+$	$C_6F_5S^+$	$C_5F_5^+$	$C_5F_3S^+$

145 (97)	117 (11)	93 (6)	87 (5)	76 (15)	69 (100)
CF_3SCS^+	$C_5F_3^+$	$C_3F_3^+$	C_3FS^+	CS_2^+	CF_3^+

Darstellung von $C_6F_5SC(S)SeCF_3$

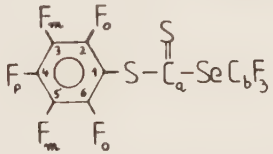
a: Zu einer Lösung von 7 g (25 mmol) $C_6F_5SC(S)Cl$ in 50 ml Pentan, die in einem 100 ml Rundkolben angesetzt worden ist, werden 14 g (28 mmol) $(CF_3Se)_2Hg$ gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Sowohl dünnschicht- als auch gaschromatographisch läßt sich der Reaktionsablauf überwachen. Durch Einleiten von HCl-Gas wird nicht umgesetztes $(CF_3Se)_2Hg$ als $HgCl_2$ ausgefällt. Aus dem Filtrat wird das Pentan abdestilliert und der rote, ölige Rückstand durch Sublimation an einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfinger im Vakuum gereinigt.

Ausbeute: 7,8 g (76 % d. Th. bezogen auf $C_6F_5SC(S)Cl$).

b: 1,86 g (8,2 mmol) $CF_3SeC(S)Cl$ und 2,47 g (4,1 mmol) $(C_6F_5S)_2Pb$ werden in 10 ml Petroläther (Siedebereich bis 40 °C) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man erkennt die Vollständigkeit der Umsetzung am Verschwinden der gelben Farbe des $(C_6F_5S)_2Pb$. Nach dem Abfiltrieren des Bleichlorids wird das Lösungsmittel abdestilliert und der rote, viskose Rückstand, wie unter *a* beschrieben, durch Sublimation gereinigt. Dabei bleibt ein gelblicher Feststoff zurück, der durch Vergleich mit authentischer Substanz als $(C_6F_5S)_2C{=}S$ identifiziert wurde.

Man erhält das $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ als rote, stark lichtbrechende ($n_D^{21} = 1{,}5430$) Flüssigkeit.

$C_8F_8S_2Se$ (391,16)



Ber.: C 24,56 %

Gef.: C 24,3 %

^{19}F-NMR:

$\delta(CF_3Se)$	=	35,0 ppm (s)				
$\delta(F_o)$	=	130,8 ppm (mult)				
$\delta(F_m)$	=	160,2 ppm (mult)				
$\delta(F_p)$	=	146,3 ppm (t von t)	J_{34}	=	19,5 Hz	
			J_{24}	=	5,2 Hz	

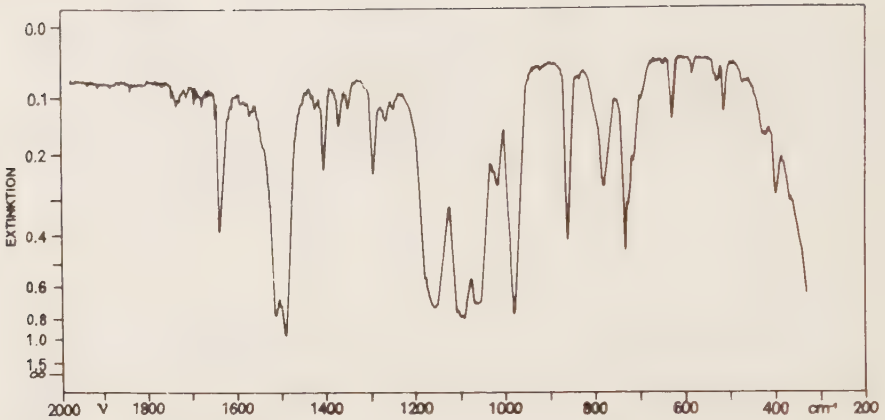
^{13}C-NMR:

$\delta(C_a)$	=	202,9 ppm (s)			
$\delta(C_b)$	=	123,0 ppm (q)	$^1J_{CF}$	=	337,6 Hz
$\delta(C_1)$	=	104,7 ppm (t)	$^2J_{CF}$	=	20,0 Hz
$\delta(C_2)$	=	146,9 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	255 Hz
$\delta(C_3)$	=	138,2 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	255 Hz
$\delta(C_4)$	=	144,3 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	259 Hz

^{77}Se-NMR: δ = 932,3 ppm (q) $^2J_{SeF}$ = 1,7 Hz

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 474 nm (36), 308 (sh, 13 550), 279 (18 000), 210 (sh, 30 500).

IR-Spektrum:



1640 (s), 1515 (vs), 1490 (vs), 1409 (m), 1373 (w), 1352 (w), 1298 (m), 1269 (w), 1250 (w), 1157 (vs,br), 1095 (vs,br), 1060 (vs,br), 1020 (m), 980 (vs), 862 (s), 780 (m,br), 735 (s), 718 (m,sh), 630 (m), 585 (w), 530 (w,br), 516 (m), 425 (w,br), 400 (m).

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	392 (3)	243 (100)	211 (20)	199 (59)	193 (23)	167 (7)	155 (35)
Fragment	M^+	$C_6F_5SCS^+$	$C_6F_5SC^+$	$C_6F_5S^+$	CF_3SeCS^+		$C_5F_5^+$

149 (13)	124 (9)	117 (18)	111 (5)	93 (10)	92 (17)	76(10)	69 (61)	59 (13)
$C_5F_3S^+$	$C_4F_4^+$	$C_5F_3^+$	C_6FS^+	$C_3F_3^+$		CS_2^+	CF_3^+	

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur präparativen Photolyse von $R_fEC(S)E'R'_f$ (R_f, R'_f = CF_3 und/oder C_6F_5, E, E' = S und/oder Se bzw. SS)

Als Reaktionsgefäße dienten Quarzzylinder mit Schliffaufsatz wie in der nebenstehenden Skizze dargestellt. Der seitliche Ansatz wird mit einem Septum verschlossen, so daß eine Kontrolle der Reaktion durch Probenentnahme möglich ist. Das Gaseinleitungsrohr ermöglicht die Einleitung von Inertgas zur Verdrängung von Sauerstoff aus dem System. An den aufgesetzten Rückflußkühler können noch Kühlfallen zum Auffangen leicht flüchtiger Reaktionsprodukte angeschlossen werden. Je nach Größe des Ansatzes werden Quarzzylinder mit einem Fassungsvermögen von 100 ml oder 500 ml Lösung verwendet. Das als Lösungsmittel verwendete Hexan wurde über CaH_2 getrocknet. Vor Beginn der Bestrahlung, die in einem Rayonett-Photoreaktor (Southern UV CO.), der mit Röhren des Wellenlängenbereichs λ_{max} = 300 nm bestückt war, durchgeführt wurde, wird die angesetzte drei-prozentige

(Gew.-%) Lösung des Substrats mindestens 20 min. lang durch Spülen mit Inertgas (N_2 oder Ar, 99,999 %, Oxysorb) von Sauerstoff befreit. Auch während der Bestrahlung wird das Durchleiten des Schutzgases fortgesetzt. Für eine gute Durchmischung des Systems wird zusätzlich durch magnetisches Rühren gesorgt. Die Lösung wird nicht beheizt, erreicht aber durch die Wärme der Lampen eine Temperatur von 45 °C. Mit einer Spritze werden zur Kontrolle der Reaktion von Zeit zu Zeit Proben entnommen, die ^{19}F-NMR-, UV-spektroskopisch oder im Falle der C_6F_5S-Verbindungen dünnschichtchromatographisch analysiert werden können:

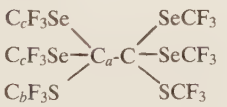
UV: 0,3 ml der Lösung werden mit n-Hexan (Uvasol) auf 100 ml verdünnt und in 1 cm Quarzküvetten vermessen.

NMR: 0,3 ml der Lösung werden in ein 5 mm-NMR-Röhrchen gegeben, in dem 0,1 ml C_6F_6 vorgelegt ist.

Wenn die Ausgangssubstanz weitgehend verschwunden ist – zu langes Bestrahlen führt zur Zersetzung der Produkte und mindert die Ausbeuten entsprechend – wird die Reaktion abgebrochen, der Quarzzylinder mit einem Schliffstopfen verschlossen und über Nacht in eine Kühltruhe (-85 °C) gestellt. Hier kristallisiert – falls entstanden – das gewünschte Äthanderivat aus. Zur Isolierung des Produkts wird die kalte Mutterlauge über einen Teflonschlauch abgesaugt, und der an den Wandungen und am Boden des Gefäßes verbliebene Feststoff mehrmals mit kaltem Hexan oder Pentan gespült. Um das Einkondensieren von Wasser zu vermeiden, wird während dieser Manipulation trockener Stickstoff über die Lösung geblasen. Zur Aufarbeitung der Mutterlauge wird diese auf -60 °C abgekühlt und das Lösungsmittel an der Vakuumapparatur in eine auf -196 °C gekühlte Falle gezogen.

Darstellung von $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$

Beim Einsatz von 8 g rohem $(CF_3Se)_2C{=}S$, das laut GC und ^{19}F-NMR ca. 30 Mol% $CF_3SeSeCF_3$, also ca. 5,8 g (17,2 mol) $(CF_3Se)_2C{=}S$ enthält, erhält man nach der oben beschriebenen Arbeitsmethode nach 70-minütiger Bestrahlung das $(CF_3Se)_2(CF_3S)C\text{-}C(SCF_3)(SeCF_3)_2$ als weißen Feststoff, der bei 122 °C unter Zersetzung schmilzt.



Ausbeute: 0,6 g (17 % d. Th.)

$C_8F_{18}S_2Se_4$ (818,02)

Ber.: C 11,75 % S 7,84 %

Gef.: C 11,6 % S 8,1 %

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3Se)$ = 63,8 ppm (s) J_{FF} = 4,0 Hz

$\delta(CF_3S)$ = 37,4 ppm (sp) J_{FF} = 4,5 Hz

^{13}C-NMR: $\delta(C_a)$ = 63,8 ppm (s)

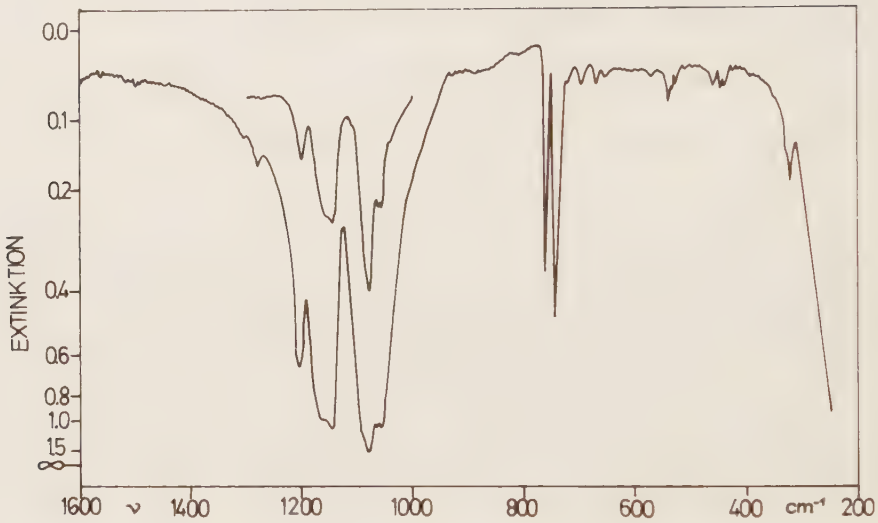
$\delta(C_b)$ = 128,2 ppm (q) $^1J_{CF}$ = 313,3 Hz

$\delta(C_c)$ = 122,6 ppm (q) $^1J_{CF}$ = 337,7 Hz

^{77}Se-NMR: δ = 813 ppm

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 226 nm (650)

IR-Spektrum:



1280 (w), 1202 (s), 1150 (vs,br), 1079 (vs), 1060 (vs,sh), 758 (s), 740 (s), 695 (w), 667 (w), 538 (w), 460 (w), 440 (w), 320 (m).

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	671 (0,7)	570 (1,2)	524 (19)	455 (9)	411 (4)
Fragment	M^+-$SeCF_3$	M^+-$2SCF_3$	M^+-$2SeCF_3$	524-CF_3^+	$(CF_3Se)_2SCF_3^+$

375 (8)	306 (15)	274 (7)	237 (14)	226 (21)	205 (9)	193 (19)
524-$SeCF_3^+$	375-CF_3^+	$CF_3SeCSSe^+$	$CF_3SC_2SSe^+$	$CF_3SC_2SCF_3^+$	$CF_3SC_2Se^+$	CF_3SCSe^+

160 (9)	157 (20)	136 (27)	124 (9)	88 (33)	80 (7)	69 (100)
Se_2^+	$CF_3SC_2S^+$	C_2SSe^+	$CSSe^+$	SC_2S^+	Se^+	CF_3^+

Destilliert man den bei der Aufarbeitung mehrerer solcher Ansätze gesammelten Rückstand im Wasserstrahlvakuum an einer Zincke-Apparatur, so erhält man ein Gemisch von vier Substanzen,

die durch GC/MS-Kopplung als *cis-* und *trans-* $(CF_3S)(CF_3Se)C{=}C(SeCF_3)(SCF_3)$, $(CF_3Se)_2C{=}C(SCF_3)(SeCF_3)$ und $(CF_3Se)_2C{=}C(SeCF_3)_2$ identifiziert wurden. Diese Substanzen sind bisher noch nicht rein isoliert worden und mit Ausnahme des $(CF_3Se)_2C{=}C(SeCF_3)_2$[31] völlig unbekannt.

Massenspektrum von $(CF_3S)(CF_3Se)C{=}C(SCF_3)(SeCF_3)$

m/e	523	454	375	306	274
Fragment	M^+	M^+-CF_3	M^+-$SeCF_3$	375-CF_3^+	$CF_3SeCSSe^+$
rel. Int. (Isomer A)	15	13	9	16	6
rel. Int. (Isomer B)	20	17	7	18	5

237	229	226	205	193	157	136
$CF_3SC_2SSe^+$		$CF_3SC_2SCF_3^+$	$CF_3SC_2Se^+$	CF_3SCSe^+	$CF_3SC_2S^+$	C_2SSe^+
24	11	28	14	13	30	36
28	14	35	11	13	41	35

124	88	80	69
$CSSe^+$	SC_2S^+	Se^+	CF_3^+
10	66	6	100
10	72	5	100

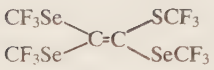
Bei der Thermolyse oder bei längerem Stehen bei Raumtemperatur in einem inerten Lösungsmittel ist das Isomerengemisch von $(CF_3Se)(CF_3S)C{=}C(SCF_3)(SeCF_3)$ neben $CF_3SeSeCF_3$ das einzige Produkt.

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3S)$ = 40,0 ppm (s,$b_{0,5}$ = 5 Hz)
40,4 ppm (s,$b_{0,5}$ = 4 Hz)
$\delta(CF_3Se)$ = 34,0 ppm (s,$b_{0,5}$ = 5 Hz)
33,8 ppm (s,$b_{0,5}$ = 4 Hz)
($b_{0,5}$ = Halbe Peakbreite auf halber Höhe)

Das Destillat enthielt als Hauptprodukt $(CF_3Se)_2C{=}C(SCF_3)(SeCF_3)$, das durch präparative Gaschromatographie* (4,5 m OV 17, 10 % Beleg, 6 mm ∅, 100 °C, He-Strom: 80 ml/min) in mehr als 95%-iger Reinheit erhalten werden konnte.

* Ich danke Herrn *Vedder*, Lehrstuhl für Anorg. Chemie II, für die Durchführung der GC-Trennungen.

$C_6F_{12}SSe_3$ *(568,99)*



Ber.: C 12,67 % S 5,64 %

Gef.: C 12,4 % S 6,3 %

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3S)$ = 40,6 ppm (s,$b_{0,5}$ = 3,5 Hz)

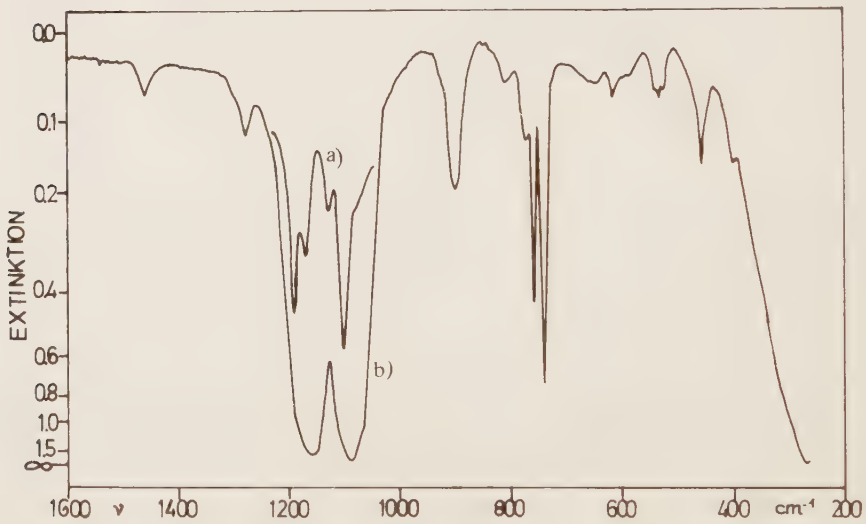
$\delta(CF_3Se)$ = 34,5 ppm (s,$b_{0,5}$ = 4,0 Hz)

34,2 ppm (s,$b_{0,5}$ nicht zu ermitteln)

34,1 ppm (s,$b_{0,5}$ nicht zu ermitteln)

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 301 nm (4770), 207 nm (8730).

IR-Spektrum: [*a:* Gas (1 Torr), *b:* Film]



1455 (w), 1273 (w), 1198 (vs), 1170 (vs), 1125 (s), 1100 (vs), 898 (m), 757 (s), 739 (s), 612 (w), 530 (w), 455 (m).

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	570 (67)	501 (39)	423 (24)	354 (33)	322 (32)	285 (32)
Fragment	M^+	M^+-CF_3	M^+-$SeCF_3$	423-CF_3^+	$CF_3SeC_2SeCF_3^+$	354-CF_3^+

274 (80)	253 (10)	239 (15)	205 (59)	184 (29)	172 (9)	160 (13)
M^+-2$SeCF_3$	$CF_3SeC_2Se^+$		$CF_3SC_2Se^+$	$C_2Se_2^+$	CSe_2^+	Se_2^+

136 (100)	124 (5)	92 (8)	80 (10)	69 (96)
C_2SSe^+	$CSSe^+$	CSe^+	Se^+	CF_3^+

Darstellung von $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$

7,3 g (25 mmol) $CF_3SeC(S)SCF_3$ in 250 ml Hexan werden wie oben beschrieben photolysiert. Nach etwa drei Stunden wird die Bestrahlung abgebrochen. Man erhält das $(CF_3S)_2(CF_3Se)C\text{-}C(SeCF_3)(SCF_3)_2$ als weißen Feststoff, der bei 120 °C unter Zersetzung schmilzt.

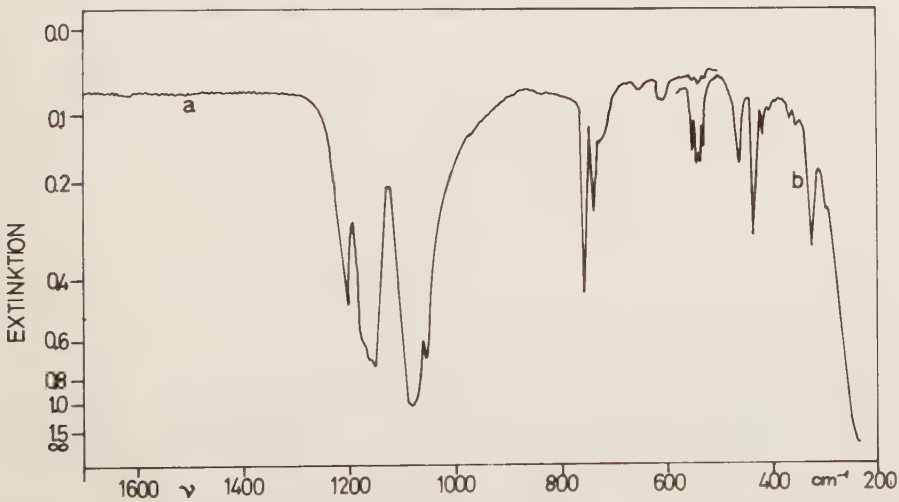
Ausbeute: 0,8 g (1,1 mmol) (18 % d. Th.)

$C_8F_{18}S_4Se_2$ (724,219)

Ber.: C 13,27 % S 17,71 %

Gef.: C 13,2 % S 17,4 %

IR-Spektrum: (*a:* Paraffinverreibung, *b:* KBr-Pille)



1208 (s), 1160 (vs,br), 1082 (vs,br), 1058 (s), 760 (s), 740 (s), 540 (m), 460 (m), 432 (m), 320 (m).

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3S)$ = 36,2 ppm (q) J_{FF} = 3,5 Hz
$\delta(CF_3Se)$ = 33,1 ppm (sp) J_{FF} = 3,5 Hz

^{13}C-NMR: $\delta(CF_3S)$ = 127,5 ppm J_{CF} = 314,7 Hz
$\delta(CF_3Se)$ = 121,9 ppm J_{CF} = 337,6 Hz

^{77}Se-NMR: δ = 812,6 ppm

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 238 nm (3200)
nach ca. 1/2 h: 280 (sh,1900), 208 (10300) durch Zersetzungsprodukte.

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	493 (0,4)	476 (1,2)		428 (7,2)		407 (0,3)
Fragment		M^+-CF_3SSeCF_3		$(CF_3S)_2C{=}C(SCF_3)_2^+$		476-CF_3^+
363 (2,9)	359 (3,6)	327 (2,1)	294 (3,4)	258 (7,6)	245 (1,8)	226 (4,3)
$(CF_3S)_2CSeCF_3^+$	428-CF_3^+	$(CF_3S)_3C_2^+$	366-CF_3^+	$(CF_3S)_2C_2S^+$		$CF_3SC_2SCF_3^+$
215 (2,6)	193 (5,0)	189 (6,0)	157 (5,6)	145 (54)	124 (7)	88 (13)
$(CF_3S)_2C^+$	CF_3SCSe^+	$CF_3SC_2S_2^+$	$CF_3SC_2S^+$	CF_3SCS^+	$CSSe^+$	SC_2S^+
76 (21)	69 (100)					
CS_2^+	CF_3^+					

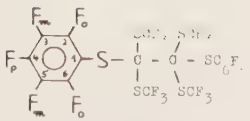
Darstellung von $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C$-$C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$

Eine Lösung von 3 g (8,7 mmol) $C_6F_5SC(S)SCF_3$ in 100 ml Hexan wird nach der allgemeinen Vorschrift bestrahlt. Man erhält 0,56 g (0,7 mmol = 31 % d. Th.) schwach gelb gefärbtes Rohprodukt, das durch Umkristallisierung aus Pentan und anschließende Sublimation im Ölpumpenvakuum (Badtemperatur 50 °C) gereinigt wird. $(C_6F_5S)(CF_3S)_2C$-$C(SCF_3)_2(SC_6F_5)$ ist ein weißer kristalliner Feststoff, der bei 93 – 95 °C unzersetzt schmilzt. Obwohl das Produkt nach allen zur Verfügung stehenden Kriterien keine signifikante Verunreinigung mehr enthielt, lieferte die Elementaranalyse unzutreffende Werte.

$C_{18}F_{22}S_6$ *(826,55)*

Ber.: C 26,16 % S 23,27 %

Gef.: C 29,2 % S 20,9 %



^{19}F-NMR:

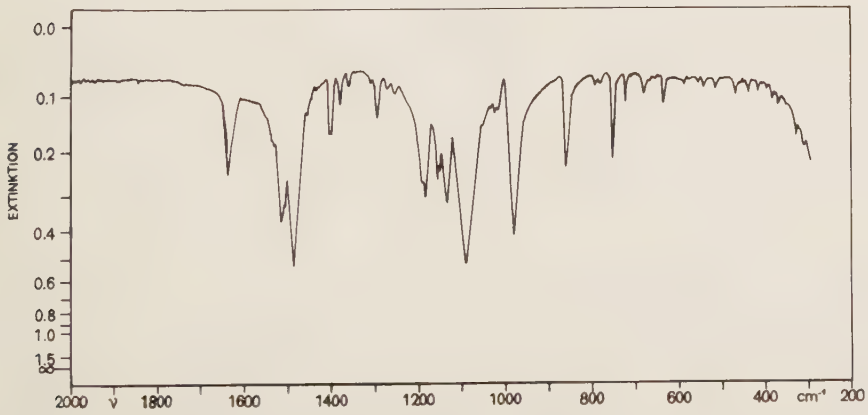
$\delta(CF_3S)$	=	36,9 (qi)	$^7J(CF_3\text{-}F_o)$	=	3,0 Hz	
$\delta(F_o)$	=	124,5 ppm (mult)				
$\delta(F_m)$	=	160,1 ppm (mult)				
$\delta(F_p)$	=	145,2 ppm (t von t)	J_{34}	=	19,0 Hz	
			J_{24}	=	6,0 Hz	

^{13}C-NMR:

$\delta(CF_3S)$	=	127,4 ppm (q)	$^1J_{CF}$	=	316,6 Hz	
$\delta(C_1)$	=	103,5 ppm (t)	$^2J_{CF}$	=	21 Hz	
$\delta(C_2)$	=	149,0 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	248 Hz	
$\delta(C_3)$	=	138,0 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	252 Hz	
$\delta(C_4)$	=	144,7 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	263 Hz	

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 275 nm (7640), 225 (27000)

IR-Spektrum:



1638 (s), 1517 (vs), 1487 (vs), 1403 (m), 1430 (w), 1460 (w), 1295 (m), 1185 (s), 1155 (s), 1137 (s), 1090 (vs), 980 (vs), 860 (m), 755 (m), 725 (w), 680 (w), 637 (w), 543 (w), 518 (w), 470 (w), 440 (w).

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	413 (100)	243 (44)	215 (8)	211 (11)
Fragment	$C_6F_5SC(SCF_3)_2^+$	$C_6F_5SCS^+$		$C_6F_5SC^+$

199 (36)	155 (21)	149 (8)	145 (64)	117 (8)	106 (3)	93 (4)
$C_6F_5S^+$	$C_5F_5^+$	$C_5F_3S^+$	CF_3SCS^+	$C_5F_3^+$		$C_3F_3^+$

87 (4)	76 (5)	69 (84)
	CS_2^+	CF_3^+

Bei der Reinigung dieses Äthanderivats durch präparative Dünnschichtchromatographie (PSC-Fertigplatten Kieselgel F – 254; Laufmittel: Hexan) konnte die Substanz, die auf der Startlinie zurückblieb, durch Eluieren mit Aceton isoliert werden und durch ihr Massenspektrum charakterisiert werden. Eine sichere Aussage über ihre Identität ist jedoch nicht möglich.

m/e (rel. Int.)	422 (16)	390 (3)	358 (31)	223 (13)	211 (47)
Fragment	$C_6F_5SC{\equiv}CSC_6F_5^+$	$C_6F_5C_2SC_6F_5^+$	$C_6F_5C_2C_6F_5^+$	$C_6F_5SC_2^+$	$C_6F_5SC^+$

199 (5)	186 (19)	179 (15)	171 (7)	155 (4)	149 (9)	121 (9)
$C_6F_5S^+$				$C_5F_5^+$	$C_5F_3S^+$	

91 (15)	57 (19)	44 (100)
		CS^+

Darstellung von $CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$

In einem 50 ml Rundkolben werden 8 g (16 mmol) $(CF_3Se)_2Hg$ vorgelegt und 1 g (8 mmol) Oxalylchlorid zugetropft. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Schliffstopfen verschlossen und über Nacht im Dunkeln stehen gelassen. Aus dem nunmehr zitronengelb gefärbten Reaktionsgemisch erhält man durch Abkondensieren der leicht flüchtigen Produkte reines $CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$ (99 % laut GC) als zitronengelbe Flüssigkeit, die bei -10 °C erstarrt und einen Brechungsindex von $n_D^{21} = 1{,}4508$ aufweist.

Ausbeute: 2,25 g (6,4 mmol), 80 % d. Th.

$C_4F_6O_2Se_2$ *(315,95)*

Ber.: C 13,65 %

Gef.: C 13,2 %

$CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$

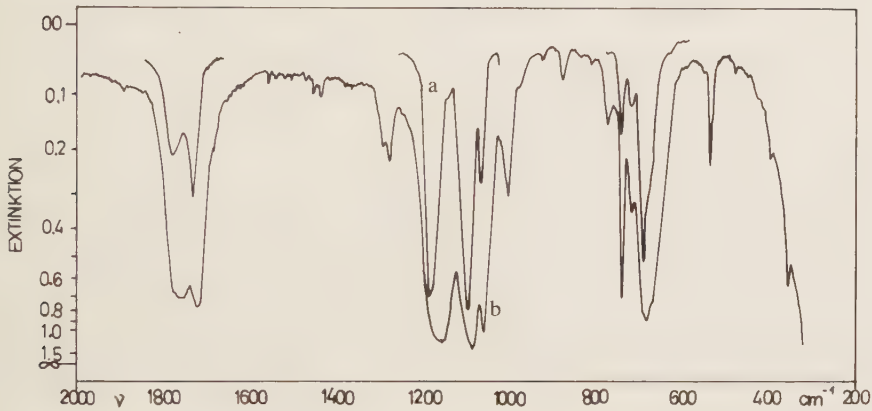
^{19}F-NMR: $\delta(CF_3Se)$ = 33,5 ppm (s)

^{13}C-NMR: $\delta(C{=}O)$ = 186,5 ppm (s)

$\delta(CF_3Se)$ = 121,6 ppm (q) $^1J_{CF}$ = 333,8 Hz

^{77}Se-NMR: δ = 813,4 ppm (q) $^2J_{SeF}$ = 8,3 Hz

IR-Spektrum: [*a:* KBr-Platte, *b:* Gas (1 Torr)]



1775 (s), 1730 (s), 1385 (m), 1185 (vs), 1100 (vs), 1068 (s), 1009 (m), 880 (w), 742 (s), 720 (m), 697 (vs), 540 (m).

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	177 (29)	149 (12)	130 (3)	108 (3)	80 (9)	69 (100)
Fragment	CF_3SeCO^+	CF_3Se^+	CF_2Se^+	$COSe^+$	Se^+	CF_3^+

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 457 nm (33), 412 (76), 394 (79), 301 (3180), 207 (29800).

Umsetzung von $(CF_3Se)_3B$ mit Adamanton

45 mg (0,3 mmol) Adamanton werden in einer kleinen Teflonbombe vorgelegt. Dann werden 2 ml $CHCl_3$ (über Molsieb 4 Å getrocknet) aufkondensiert. Als Katalysator wird ca. 1 mg Trifluoressigsäure einkondensiert und zum Schluß 91 mg (0,2 mmol) $(CF_3Se)_3B$. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur eine Stunde magnetisch gerührt und dann durch Abkondensieren des Lösungsmittels eingeengt. Das ^{19}F-NMR des Rohprodukts zeigt an, daß die gewünschte Acetalbildung stattgefunden hat. Ein Versuch, das 2,2-Bis(trifluormethylseleno)adamantan säulenchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel: Aceton/Petroläther (40 °C): 1/6) abzutrennen und zu isolieren, gelang nicht: das Produkt zeigte im IR die Carbonylbande des Adamanton (1730 cm^{-1}) neben den starken Banden der CF_3S-Gruppe (1210 – 1070 cm^{-1} und 745 cm^{-1}). Auch im GC wurde Adamanton nachgewiesen. Weitere Versuche zur Isolierung des 2,2-Bis(trifluormethylseleno)adamantan wurden nicht durchgeführt, so daß diese Substanz nur durch ihr ^{19}F-NMR-Spektrum charakterisiert ist:

$\delta(CF_3Se)$ = 32,30 ppm (s) oder 32,40 ppm (s)

Analog zu der oben beschriebenen Umsetzung von Adamanton mit $(CF_3Se)_3B$ wurden auch die Versuche mit $CF_3SeC(O)C(O)SeCF_3$ durchgeführt.

Allgemeine Hinweise zur Durchführung der Metallierungen

Alle benutzten Geräte wurden bei 150 °C im Trockenschrank über Nacht ausgeheizt und zum Abkühlen in eine Argonwanne gelegt. Als Reaktionsgefäß diente ein 100 ml Zweihalskolben, der mit einer Serumkappe und einem Dreiwegehahnaufsatz versehen wurde. Das als Lösungsmittel benutzte Tetrahydrofuran (THF) wurde über $LiAlH_4$ getrocknet und unter Sauerstoff oder Argon direkt in das Reaktionsgefäß destilliert. Das Diisopropylamin wurde über NaH-Mineralöldispersion getrocknet und unter Inertgas in einen Schlenk-Kolben destilliert, der mit einem Septum verschlossen wurde. Die erforderlichen Mengen des Amins wurden it einer Spritze entnommen. Alle Reaktionen wurden unter leichtem Überdruck in einer N_2- oder Ar-Atmosphäre durchgeführt. Als Kältebad wurde CO_2/MeOH in einem flachen Dewargefäß verwendet, so daß der Ansatz magnetisch gerührt werden konnte.

Darstellung von $(CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$

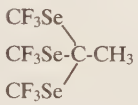
1 g (8,9 mmol) Kalium-tert.butylat wird unter Argon in einen 100 ml Zweihalskolben mit Dreiwegehahnaufsatz eingewogen. Nachdem unter Inertgas ca. 12 ml THF aufdestilliert worden sind, wird der zweite Kolbenansatz mit einem Septum verschlossen, und das Gefäß über den Dreiwegehahn mit der Inertgaszufuhr verbunden. Nun spritzt man 0,66 ml (4,7 mmol) Diisopropylamin ein und kühlt die gut gerührte Lösung auf -78 °C (CO_2/MeOH) ab. 1,8 ml (4,3 mmol) Butyllithium (BuLi) (15%-ige Lösung in Hexan) werden über einen Zeitraum von ca. 30 Sekunden in die kalte Lösung getropft. Nach 10-minütigem Rühren gibt man zu dem auf diese Weise erhaltenen Kaliumdiisopropylamid (KDA)[101] eine Lösung von 1,5 g (3,3 mmol) $(CF_3Se)_3CH$, das über P_2O_5 getrocknet wurde, in 4,5 ml THF über einen Zeitraum von 2 – 3 Minuten zu. Nach weiteren 10 Minuten wird als Elektrophil zum Abfangen des Carbanions eine Lösung von 0,3 ml (4,8 mmol) Methyljodid, das nach Brown und Acree[165] gereinigt wurde, in 1,5 ml THF langsam (2 min)

zugetropft. Der Ansatz wird drei Tage lang bei - 85 °C stehen gelassen und dann mit 1,5 ml Methanol gequencht. Nach Auftauen wird die braune Reaktionslösung in 12 ml gesättigte wäßrige NH_4Cl-Lösung geschüttet und das THF vorsichtig im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert, die Extrakte mit Na_2SO_4 getrocknet und der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand an der Vakuumlinie umkondensiert. Man erhält 1,1 g einer wasserklaren, übelriechenden Flüssigkeit, die sich als 1:1-Gemisch von $(CF_3Se)_3CH$ und $(CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$ erweist.

Ausbeute: 50 %, bezogen auf umgesetztes $(CF_3Se)_3CH$.

Die NMR-Daten des $(CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$ wurden aus diesem Gemisch bestimmt. Durch präparative Gaschromatographie (4,5 m OV 17, 10 % Beleg, 6 mm ∅, 100 °C, He-Strom: 80 ml/min), die sich als sehr verlustreich erwies, gelang es, geringe Mengen des Äthanderivats rein zu isolieren, so daß eine Elentaranalyse und ein IR-Spektrum erhalten werden konnten.

$C_5H_3F_9Se_3$ (470,94)



Ber.: C 12,75 % H 0,64 %

Gef.: C 12,6 % H 0,6 %

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3Se)$ = 32,9 ppm (s)

^{1}H-NMR: $\delta(CH_3)$ = 3,03 ppm (s)

IR-Spektrum: (Gas, 0,5 Torr)

1170 (vs), 1160 (vs), 1103 (vs), 1065 (s), 790 (s), 718 (s).

(Wegen der geringen Substanzmenge konnte kein Flüssigkeitsspektrum aufgenommen werden).

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	403 (1)	325 (85)	254 (13)	195 (5)	176 (11)	158 (9)
Fragment	$M^+\text{-}CF_3$	$M^+\text{-}SeCF_3$	$CF_3SeC(Se)CH_3^+$		$CF_3SeCCH_3^+$	

107 (100)	95 (8)	80 (13)	69 (52)
$SeCHCH_2^+$	$SeCH_3^+$	Se^+	CF_3^+

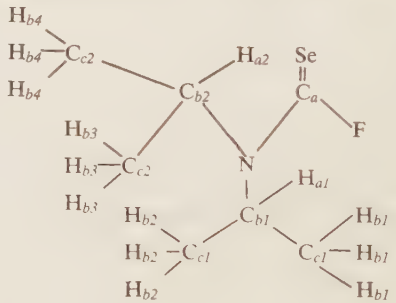
Umsetzung von $(CF_3Se)_3CH$ mit Kaliumdiisopropylamid (KDA) und Jodkopplung; Bildung von N,N-Diisopropyl-selenocarbamoylfluorid

Wie bei der Darstellung von $(CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$ beschrieben, wird durch Einsatz von 1,34 g (12,77 mmol) Kalium-tert.butylat, 1,04 ml (7,36 mmol) Diisopropylamin und 2,8 ml (6,72 mmol) BuLi/Hexan (2,4 M), eine Lösung von KDA in THF hergestellt. 30 Minuten nach der Zugabe des BuLi läßt man 2,41 g (5,27 mmol) $(CF_3Se)_3CH$ in 5 ml THF innerhalb von zwei Minuten zutropfen. Nach weiteren 20 Minuten wird eine Lösung von 0,64 g (2,52 mmol) Jod (suprapur, doppelt sublimiert) in 5 ml THF Tropfen für Tropfen zugegeben. Während der Zugabe der Jodlösung beobachtet man keine Verdunkelung der bräunlichen Reaktionsmischung. Sie wird danach noch 45 Minuten bei -78 °C gerührt und dann drei Tage lang bei -85 °C stehen gelassen. In dieser Zeit hat sich am Boden des Kolbens ein weißer Niederschlag abgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wieder durch 1) Quenchen der kalten Lösung mit 2 ml Methanol, 2) Aufnehmen des aufgetauten Ansatzes in 20 ml wäßrige konzentrierte NH_4Cl-Lösung, 3) Abdestillieren des THF im Wasserstrahlvakuum und 4) Extraktion mit Hexan. Der Hexanextrakt wird in der Kühltruhe auf -85 °C gekühlt. Der dabei auskristallisierende Feststoff wird durch Absaugen des überstehenden kalten Hexans isoliert. Man erhält 0,7 g eines braunen Rohprodukts, das bei 80 – 90 °C schmilzt. Durch Umkristallisation aus Hexan und Sublimation im Ölpumpenvakuum (Badtemperatur 30 °C) erhält man einen weißen, übelriechenden Feststoff, der bei 95 °C schmilzt. Es handelt sich bei dieser Substanz nicht um das erwartete $(CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3$, sondern um N,N-Diisopropyl-selenocarbamoylfluorid.

$C_7H_{14}FNSe$ (210,15)

Ber.: C 40,00 % H 6,72 % N 6,66 %

Gef.: C 40,1 % H 6,5 % N 7,3 %



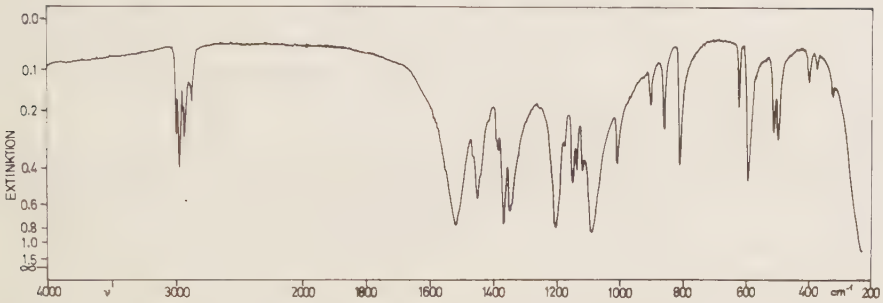
^{13}C-NMR:	$\delta(C_a)$	=	187,5 ppm (d)	$^1J_{CF}$	=	135 ⁄ Hz
	$\delta(C_{b1})$	=	58,0 ppm (d von d)	$^1J_{CF}$	=	7,6 Hz
	$\delta(C_{b2})$	=	49,5 ppm (s)	$^1J_{CH}$	=	139 Hz
	$\delta(C_{c1})$	=	21,0 ppm (q von d)	$^1J_{CH}$	=	128 Hz
				$^1J_{CF}$	=	3,8 Hz
	$\delta(C_{c2})$	=	18,4 ppm (q)	$^1J_{CH}$	=	128 Hz
^1H-NMR:	$\delta(H_a)$	=	5,29 ppm (sp von d)	$^3J_{HH}$	=	6,79 Hz
				J_{HF}	=	4,82 Hz
	$\delta(H_b)$	=	3,77 ppm (sp von d)	$^3J_{HH}$	=	6,79 Hz
				J_{HF}	=	1,83 Hz
	$\delta(CH_3)$	=	1,3 ppm; 4 Dubletts mit	$^3J_{HH}$	=	6,79 Hz

^{19}F-NMR: δ = -33,4 ppm (s)

^{77}Se-NMR: δ = 265,1 ppm (d) $^{2}J_{SeF}$ = 177,0 Hz

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 358 nm (250), 258 (18400), 210 (6700)

IR-Spektrum:



3000 (m), 2975 (s), 2935 (m), 2870 (m), 1520 (vs,br) 1453 (s), 1390 (m), 1370 (vs), 1350 (vs), 1205 (vs), 1150 (s), 1139 (s), 1120 (s), 1092 (vs,br), 1010 (s), 908 (m), 863 (m), 813 (s), 627 (m), 595 (s), 514 (m), 501 (m), 400 (w), 378 (w).

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	211 (28)	168 (22)	128 (13)	127 (17)	111 (3)	107 (8)
Fragment	M^+	M^+-C_3H_7			$SeCF^+$	$CHNSe^+$

88 (10)	43 (100)	42 (25)	41 (59)
	$C_3H_7^+$	$C_3H_6^+$	$C_3H_4^+$

Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge kann aus dem braunen Teer eine geringe Menge $(CF_3Se)_3CH$ als einzige Substanz isoliert werden.

Umsetzung von $(CF_3Se)_2Hg$ mit CBr_3F

5,5 g (11,08 mmol) $(CF_3Se)_2Hg$ und 1,0 g (3,69 mmol) CBr_3F werden in eine kleine Teflonbombe gegeben. Nach dem Evakuieren wird der Ansatz 5 Tage lang auf 80 °C erhitzt. Die leicht flüchtigen Produkte werden abkondensiert. Neben $CF_3SeSeCF_3$ isoliert man $(CF_3Se)_3CF$, das durch nicht umgesetztes CBr_3F verunreinigt ist. Die neue Substanz wurde nur durch ihr ^{19}F-NMR-Spektrum

charakterisiert. Versuche zur Reinisolierung von $(CF_3Se)_3CF$ wurden nicht durchgeführt.

^{19}F-NMR:	$\delta(CF_3S)$	=	32,1 ppm (d)	$^4J_{FF}$	=	7,0 Hz
	$\delta(CF)$	=	81,4 ppm (dz)	$^4J_{FF}$	=	7,0 Hz

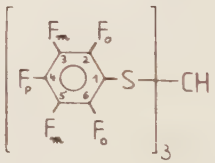
Darstellung von $(C_6F_5S)_3CH$

7 g (11,57 mmol) $(C_6F_5S)_2Pb$ werden in einem 50 ml Schlenk-Kolben mit ca. 10 ml $CHBr_3$ suspendiert. Ein Rückflußkühler mit Blasenzähler wird aufgesetzt und ein trockener Argon-Strom durch die Apparatur geleitet. Mit einem Magnetheizrührer erhitzt man die Reaktionsmischung zwei bis drei Tage lang auf 140 - 150 °C. Man erkennt das Ende der Umsetzung leicht am Verschwinden der gelben Farbe des $(C_6F_5S)_2Pb$. Das gebildete weiße $PbCl_2$ setzt sich ab, und die überstehende Lösung ist braun gefärbt.

An der Vakuumapparatur wird das überschüssige Bromoform abkondensiert und kann für weitere Umsetzungen verwendet werden. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen und das unlösliche $PbCl_2$ abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Acetons kristallisiert man den bräunlich gefärbten Rückstand aus Äthanol um. Durch Sublimation im Ölpumpenvakuum (Badtemperatur 80 °C) erhält man reines, weißes $(C_6F_5S)_3CH$ vom Schmelzpunkt 123 °C.

Ausbeute: 2,5 g (4,1 mmol), 53 % d. Th. bezogen auf $(C_6F_5S)_2Pb$.

$C_{19}HF_{15}S_3$ (610,38)



Ber.: C 37,38 % S 15,75 %

Gef.: C 37,4 % S 15,7 %

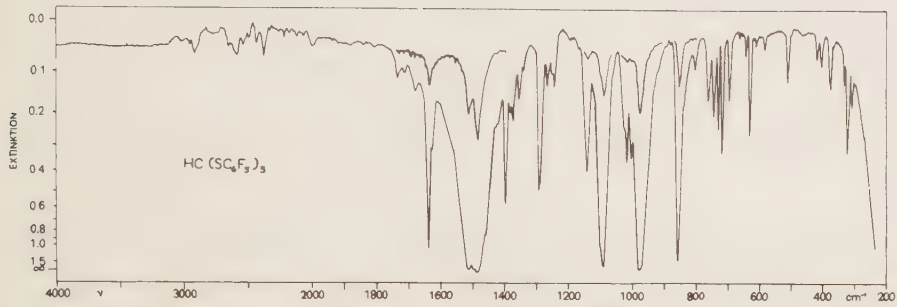
^{19}F-NMR:	$\delta(F_o)$	=	131,3 ppm (mult)			
	$\delta(F_m)$	=	160,6 ppm (mult)			
	$\delta(F_p)$	=	149,2 ppm (t von t)	J_{34}	=	19,5 Hz
				J_{24}	=	4,0 Hz

^{1}H-NMR: δ = 5,5 ppm (s)

^{13}C-NMR:	$\delta(CH)$	=	61,1 ppm (d)	$^1J_{CH}$	=	179,3 Hz
	$\delta(C_1)$	=	106,3 ppm (t)	$^2J_{CF}$	=	26 Hz
	$\delta(C_2)$	=	147,6 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	249,9 Hz
	$\delta(C_3)$	=	137,9 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	253,4 Hz
	$\delta(C_4)$	=	143,1 ppm (d von mult)	$^1J_{CF}$	=	259,4 Hz

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 268 nm (12800), 213 (28900)

IR-Spektrum:



2920 (w), 2590 (w), 2480 (w), 1735 (w), 1680 (w), 1640 (vs), 1518 (vs,br), 1485 (vs,br), 1400 (s), 1375 (m), 1358 (w), 1295 (s), 1270 (w), 1249 (w), 1142 (s), 1092 (s), 1020 (m), 1005 (m), 979 (vs), 860 (vs), 806 (w), 765 (m), 748 (m), 732 (m), 721 (m), 699 (m), 647 (w), 635 (m), 612 (w), 588 (w), 515 (m), 421 (w), 409 (w), 379 (m), 336 (w), 325 (m), 310 (w).

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	411 (100)	379 (2)	243 (3)	225 (4)	212 (51)	211 (60)	199 (44)
Fragment	M^+-SC_6F_5	411-S^+	$C_6F_5SCS^+$		$C_6F_5SCH^+$	$C_6F_5SC^+$	$C_6F_5S^+$

168 (10)	155 (20)	149 (7)	117 (6)	93 (4)	87 (3)	69 (4)	63 (9)	45 (80)
$C_5F_4S^+$	$C_5F_5^+$	$C_5F_3S^+$	$C_5F_3^+$	$C_3F_3^+$	C_3FS^+	CF_3^+	CFS^+	CS^+

Führt man einen vergleichbaren Ansatz ohne Inertgas durch, beträgt die Reaktionszeit eine Woche, und die Ausbeute sinkt auf 33 % d. Th..

Statt $CHBr_3$ kann auch $CHBr_2Cl$ zur Darstellung von $(C_6F_5S)_3CH$ eingesetzt werden. Man arbeitet ebenfalls ohne Lösungsmittel mit einem Überschuß des Halogenids, das zum Sieden erhitzt wird (Kp = 118 – 120 °C). Reaktionszeiten und Ausbeuten sind mit dem mit Bromoform erzielten Ergebnissen vergleichbar.

Darstellung von $(C_6F_5S)_4C$

6 g (9,9 mmol) $(C_6F_5S)_2Pb$, die drei Tage im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet worden sind, werden in einen trockenen 100 ml Zweihalskolben vorgelegt, 2 g (6,0 mmol) CBr_4 hinzugegeben und ca. 50 ml über P_2O_5 gelagertes Acetonitril unter Argon dazu destilliert. Die magnetisch gerührte Suspension wird drei Tage am Rückfluß gekocht. Das gelbe $(C_6F_5S)_2Pb$ ist verschwunden, und ein gelblich weißer Niederschlag setzt sich ab. Die Lösung ist orange gefärbt. Der Niederschlag wird abgefiltert, in eine Soxhlet-Hülse gefüllt und über Nacht mit Aceton extrahiert. Das Lösungsmittel

wird am Rotavapor abdestilliert und man erhält nach dem Trocknen an der Vakuumapparatur 2,5 g rohes (3,1 mmol) $(C_6F_5S)_4C$ (63 % d. Th., bezogen auf $(C_6F_5S)_2Pb$), das durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt wird. Ein Versuch, die Substanz im Hochvakuum (10^{-5} Torr) zu sublimieren, erforderte Badtemperaturen von ca. 140 °C und führte zu leichter Zersetzung.

Das aus Aceton umkristallisierte Produkt zeigte auch nach mehrtägigem Trocknen im Vakuumexsikkator über P_2O_5 noch keine korrekte Elementaranalyse. Die erhaltenen Daten sprechen für das Vorliegen eines Mols Kristallwasser. Dieses wird durch dreitägiges Trocknen im Ölpumpenvakuum beseitigt.

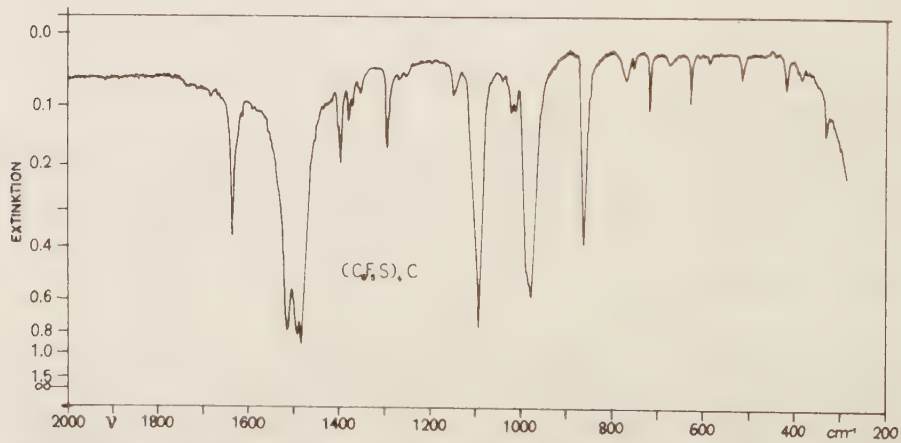
Das $(C_6F_5S)_4C$ ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der bei 220 – 225 °C unter Zersetzung schmilzt. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es relativ schlecht löslich, so daß das ^{19}F-NMR-Spektrum in einem 10 mm Röhrchen mit dem 250 MHz-Gerät aufgenommen wurde. Ein ^{13}C-NMR-Spektrum wurde nicht aufgenommen.

Für das UV-Spektrum wurde wegen der etwas besseren Löslichkeit Acetonitril (Uvasol) als Lösungsmittel verwendet.

$C_{25}F_{20}S_4$ (808,49)	*$C_{25}F_{20}S_4 \cdot H_2O$ (826,51)*
Ber.: C 37,14 %	*Ber.:* C 36,33 H 0,24 %
Gef.: C 37,1 %	*Gef.:* C 36,3 H 0,2 %

^{19}*F-NMR*($CDCl_3$): $\delta(F_o)$ = 125,4 ppm (mult)
$\delta(F_m)$ = 159,9 ppm (mult)
$\delta(F_p)$ = 145,4 ppm (mult) J_{34} =21 Hz

IR-Spektrum: (KBr-Pille)



1638 (s), 1515 (vs), 1492 (vs), 1485 (vs), 1399 (m), 1370 (w), 1298 (m), 1150 (w), 1095 (w), 1017 (w), 980 (vs), 862 (s), 770 (w), 720 (w), 630 (w), 519 (w), 420 (w), 332 (w).

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 273 nm (12700), 231 (47100)

Massenspektrum:

m/e (rel. Int.)	609 (100)	243 (41)	211 (79)	199 (31)	177 (5)	155 (12)
Fragment	M^+-SC_6F_5	$C_6F_5SCS^+$	$C_6F_5SC^+$	$C_6F_5S^+$		$C_5F_5^+$

149 (4)	117 (6)	93 (3)	63 (3)
$C_5F_3S^+$	$C_5F_3^+$	$C_3F_3^+$	CFS^+

Versuche zur Darstellung von $(C_6F_5S)_3C$-$C(SC_6F_5)_3$

A) Umsetzung von $(C_6F_5S)_3CH$ mit Butyllithium

Die Umsetzungen von $(C_6F_5S)_3CH$ mit BuLi wurden wie von Seebach für das $(C_6H_5S)_3CH$ beschrieben[8,96,97] durchgeführt. Als Hauptprodukt bei der versuchten Jodkopplung wurde mittels authentischer Vergleichssubstanz ($(C_6F_5S)_2C{=}S$ nachgewiesen.

B) Umsetzung von $(C_6F_5S)_3CH$ mit Kaliumdiisopropylamid (KDA)

Wie bei der Darstellung von $(CF_3Se)_3C$-CH_3 beschrieben, wird das KDA-Reagenz aus 0,96 g (8,6 mmol) Kalium-tert-butylat, 1,2 ml (8,6 mmol) Diisopropylamin und 4,3 ml (6,9 mmol) Butyllithium/Hexan-Lösung von 3,5 g (5,7 mmol) $(C_6F_5S)_3CH$ in THF versetzt. Die Lösung verfärbt sich sofort dunkelbraun, wird aber wieder heller und ist nach beendeter Zugabe braun-gelb gefärbt. Nach 10 Minuten wird eine Lösung von 0,72 g (2,8 mmol) Jod in 4 ml THF zugegeben. Nach 90 Minuten bei -78 °C wird der Ansatz mit Methanol (2,5 ml) gequencht. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur schüttet man den Ansatz in 20 ml einer konzentrierten wäßrigen NaH_4Cl-Lösung, die eine Spatelspitze $NaHSO_3$ enthält.

Das THF wird dann im Wasserstrahlvakuum abgezogen, und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Ein beige-farbener Feststoff, der in beiden Phasen unlöslich ist, wird abgesaugt, mit H_2O und Pentan gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Das Rohprodukt schmilzt unter Zersetzung bei 120 – 140 °C und zeigt das folgende *Massenspektrum:*

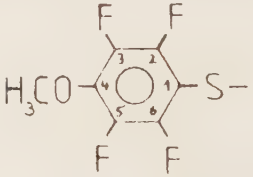
m/e (rel. Int.)	422 (21)	211 (100)	196 (12)	168 (5)	149 (5)	124 (4)
Fragment	$C_6F_5SC{\equiv}CSC_6F_5^+$	$C_6F_5SC^+$	CF_3J^+	$C_5F_4S^+$	$C_5F_3S^+$	$C_4F_4^+$

87 (14)
C_3FS^+

Beim Versuch, den Feststoff, der sich nach zwei Tagen bei Raumtemperatur dunkelbraun verfärbt hat, durch Vakuumsublimation zu reinigen, tritt Zersetzung unter Jodabspaltung auf. Die Zersetzungsprodukte wurden nicht untersucht.

Die Pentanphase wird über $MgSO_4$ getrocknet und verfärbt sich dabei von gelbbraun nach rot. Das nach dem Abrotieren des Lösungsmittels zurückbleibende braune Öl wird NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt, daß als Hauptprodukt ein 1,4-disubstituiertes Tetrafluorbenzol vorliegt. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten sprechen dafür[103], daß das para-Fluoratom einer C_6F_5S-Gruppe durch eine Methoxy-Gruppe nucleophil substituiert worden ist.

Eine vollständige Identifizierung des Produkts ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich, folgende Teilstruktur kann aber sicher angenommen werden:



^{1}H-NMR: $\delta(CH_3O)$ = 4,15 ppm (t) $^{5}J_{HF}$ = 2 Hz

^{19}F-NMR: 134,1 ppm (mult)
157,0 ppm (mult)

^{13}C-NMR: $\delta(CH_3O)$ = 61,9 ppm (q) $^{1}J_{CH}$ = 146,8 Hz
$\delta(C_1)$ = 103,3 ppm (t) $^{2}J_{CF}$ = 21 Hz
140,5 ppm (d von mult) $^{1}J_{CF}$ =250 Hz
147,7 ppm (d von mult) $^{1}J_{CF}$ =248 Hz

C) Umsetzung von $(C_6F_5S)_2C{=}S$ mit C_6F_5MgBr

Das Grignard-Reagenz wird nach Tatlow et al.[138] aus C_6F_5Br und Mg-Spänen in Diäthyläther (Et_2O), der über CaH_2 getrocknet wurde, dargestellt. Die äquivalente Menge einer ca. 0,1 M Lösung von $(C_6F_5S)_2C{=}S$ in trockenem Et_2O wird über einen Tropftrichter zugegeben. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wird der Ansatz 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Hydrolyse erfolgt mit HCl/Eiswasser. Nach dem Ausschütteln mit Et_2O wird über $MgSO_4$ getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum sublimiert (Badtemperatur: 50 °C). Das Dünnschichtchromatogramm zeigt, daß neben viel Ausgangssubstanz auch etwas $(C_6F_5S)_3CH$ vorhanden ist.

D) Umsetzung von $(C_6F_5S)_2C{=}S$ mit C_6F_5Li

Pentafluorphenyllithium wurde, wie von Tatlow et al.[111] beschrieben, aus C_6F_5Br und Butyllithium in Et_2O bei -78 °C dargestellt. Etwa 20 Minuten nach Zugabe der äquivalenten Menge $(C_6F_5S)_2C{=}S$

ist im Dünnschichtchromatogramm einer entnommenen Probe keine Ausgangssubstanz mehr nachzuweisen. Nun wird die äquivalente Menge einer ca. 0,1 M Lösung von J_2 in Et_2O zugetropft. Man sieht, wie sich jeder Tropfen nach der Zugabe entfärbt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter B) beschrieben. Man isoliert ein rötlich braunes Öl, dessen Komponenten aber nicht identifiziert werden konnten.

E) Umsetzung von $C_6F_5NH_2$ und Amylnitrit in Gegenwart von $(C_6F_5S)_2C=S$

0,5 g (2,73 mmol) $C_6F_5NH_2$ und 1,2 g (2,70 mmol) $(C_6F_5S)_2C=S$ werden in 10 ml Perfluorhexan gelöst. (Das Trithiocarbonat löst sich nicht vollständig auf). 0,4 g (3,4 mmol) Amylnitrit (frisch über eine Vigreuxkolonne destilliert) werden zugetropft. Da bei Raumtemperatur keine N_2-Entwicklung zu beobachten ist, wird mit einem Wasserbad 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Man beobachtet leichte Gasentwicklung und eine orange-braune Färbung des ungelösten Feststoffes, der schließlich als rötliches Öl auf der Perfluorhexanphase schwimmt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand dünnschichtchromatographisch analysiert. In dem komplizierten Produktgemisch konnte außer nicht umgesetzter Ausgangssubstanz kein Produkt identifiziert werden.

7 Zusammenfassung

Durch Photolyse der entsprechenden Bis-perfluororganyltrithio(seleno)carbonate konnten folgende Radikale ESR-spektroskopisch untersucht werden:

$\dot{C}F_3SeC(S)SCF_3$	$\xrightarrow{h\nu}$	$(CF_3S)_2\dot{C}\text{-}SeCF_3$	(I)
$(CF_3Se)_2C=S$	$\xrightarrow{h\nu}$	$(CF_3Se)_2\dot{C}\text{-}SCF_3$	(II)
$C_6F_5SC(S)SCF_3$	$\xrightarrow{h\nu}$	$(C_6F_5S)(CF_3S)_2C\cdot$	(III)
$C_6F_5SC(S)SeCF_3$	$\xrightarrow{h\nu}$	$C_6F_5S\dot{C}(SeCF_3)(SCF_3)$	(IV)
$(CF_3SS)_2C=S$	$\xrightarrow{h\nu}$	$(CF_3SS)_3C\cdot$	(V)

Bei der Photolyse von $(C_6F_5S)_2C=S$ konnten keine Radikale beobachtet werden.

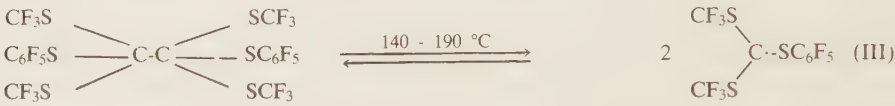
Bei der Photolyse von $(R_fE)_4$ ($R_f = CF_3$ oder C_6F_5, E = S oder Se) wurden folgende Radikale erhalten:

$(CF_3S)_4C$	$\xrightarrow{h\nu}$	$(CF_3S)_3\dot{C}$	(VI)
$(CF_3Se)_4C$	$\xrightarrow{h\nu}$	$(CF_3Se)_3\dot{C}$	(VII)
$(C_6F_5S)_4C$	$\xrightarrow{h\nu}$	$(C_6F_5S)_3\dot{C}$	(VIII)

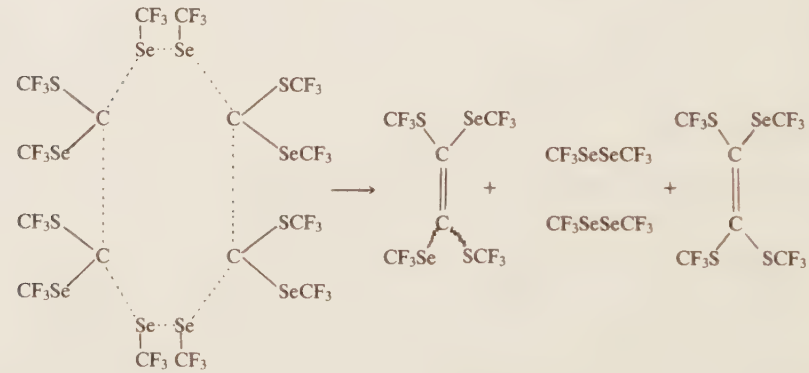
(VIII) kann auch bei der Thermolyse von $(C_6F_5S)_4C$ ab 180 °C beobachtet werden.

Führt man die Photolysen im präparativen Maßstab durch, so lassen sich bei Anregung des π-π^*-Übergangs (Wellenlängenbereich $\lambda_{max} = 300$ nm) die Dimeren der Radikale (I), (II) und (III) in Ausbeuten von 15 – 30 % isolieren. Die Konstitution der hexasubstituierten Äthanderivate ist durch die spektroskopischen Daten gesichert.

Die Thermolyse von (I-I), (II-II) und (III-III) in inerten Lösungsmitteln führt nur im letzten Falle zur Bildung von ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikalen:



Die Selenohomologen (I-I) und (II-II) des $(CF_3S)_3C\text{-}C(SCF_3)_3$ thermolysieren nicht unter Spaltung der C-C-Bindung, sondern möglicherweise über einen achtgliedrigen Übergangszustand:



Spin-trapping-Experimente mit Phenyl-t-butylnitron (PBN) haben gezeigt, daß dieses Substrat zum Abfangen von $(R_fE)_2(R'_fE')C$-Radikalen ($R_f = CF_3$ und/oder C_6F_5, E = S, und/oder Se) geeignet ist. Die Thermolyse von (I-I) und (II-II) in Gegenwart von PBN liefert jedoch kein entsprechendes Spin-Addukt.

Kinetische Tests zeigen, daß die Halbwertszeit der Thermolye konzentrationsabhängig ist, so daß ein Synchronmechanismus (Rk. 1. Ordnung) der $CF_3SeSeCF_3$-Abspaltung auszuschließen ist.

Azo-bis-isobutyronitril hat keinen signifikanten Einfluß auf die Thermolyegeschwindigkeit. Mit den freien Radikalen Galvinoxyl und 2-Phenyl-bis-biphenylen-allyl konnte *keine Radikalabfangreaktion* festgestellt werden. Also ist ein radikalischer Mechanismus sehr unwahrscheinlich.

Die selenhaltigen Radikale (I, II, IV und VII) weisen eine mit steigendem Selengehalt wachsende Linienbreite auf, deren Hauptgrund die Spin-Bahn-Wechselwirkung sein dürfte. Die relativ niedrigen g-Faktoren zeigen weitgehende Lokalisation des einsamen Elektrons am Kohlenstoff an.

Die C_6F_5S-substituierten Methylradikale zeigen Hyperfeinaufspaltungen durch alle fünf aromatischen Fluoratome. Die Kopplungskonstanten sind stark konformationsabhängig.

Die Ausgangssubstanzen zur Erzeugung der Radikale (I), (III), (IV) und (VIII) sind neue Substanzen, die wie folgt erhalten wurden: $CF_3SeC(S)SCF_3$, $C_6F_5SC(S)SCF_3$, $C_6F_5SC(S)SeCF_3$ und $(C_6F_5S)_2C{=}S$ erhält man in hohen Ausbeuten (60 – 90 %) aus den entsprechenden Thiocarbonylchloriden bzw. -bromiden durch nucleophile Substitution mittels $(CF_3S)_2Hg$, $(CF_3Se)_2Hg$ oder $(C_6F_5S)_2Pb$. $(C_6F_5S)_4C$ und $(C_6F_5S)_3CH$ wurden aus CBr_4 bzw. $CHBr_3$ oder $CHClBr_2$ und $(C_6F_5S)_2Pb$ durch wahrscheinlich radikalisch verlaufende Substitutionsreaktionen in mäßigen Ausbeuten (50 – 60 %) dargestellt.

Versuche zur Synthese von $(CF_3Se)_3C\text{-}C(SeCF_3)_3$ und $(C_6F_5S)_3C\text{-}C(SC_6F_5)_3$ führten nicht zum Erfolg. Deprotonierung von $(CF_3Se)_3CH$ gelingt nicht mit Lithiumdiisopropylamid, wohl aber mit Kaliumdiisopropylamid, wie durch Umsetzung des Carbanions mit CH_3J zum $(CF_3Se)_3C\text{-}CH_3$ gezeigt werden konnte. Beim Versuch, eine Jod-Kopplung des $(CF_3Se)_3C\cdot$ herbeizuführen, wurde überraschenderweise das N,N-Diisopropylselenocarbamoylfluorid $(Me_2CH)_2NC(Se)F$ isoliert, dessen spektroskopische Daten einen starken Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung anzeigen.

8 Literaturverzeichnis

1) M. Gomberg, *Ber. dtsch. chem. Ges. 33* (1900) 3150
2) D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Research 9* (1976) 13
3) S. W. Benson, *„Thermochemical Kinetics"*, Wiley, New York 1968; D. M. Golden; S. W. Benson, *Chem. Rev. 69* (1969) 125; H. E. O'Neal, S. W. Benson in *"Free Radicals", Vol. II*, J. K. Kochi, Ed., Wiley, New York 1973
4) M. Ballester, *Pure Appl. Chem. 15* (1967) 123
5) H. Lankamp, W. T. Nauta, C. Mac Laren, *Tetrahedron Letters 1968*, 249
6) M. Ballester, J. Rieva, J. Castaner, C. Badia, J. M. Monso, *J. Am. Chem. Soc. 93* (1971) 2215
7) L. R. C. Barclay, D. Griller, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc. 96* (1974) 3011
8) D. Seebach, A. K. Beck, *Chem. Ber. 110* (1977) 2880
9) D. Seebach, H. B. Stegmann, K. Scheffler, A. K. Beck, K. H. Geiß, *Chem. Ber. 105* (1972) 3905
10) H. D. Beckhaus, Ch. Rüchardt, *Chem. Ber. 110* (1977) 878 und dort zitierte Literatur
11) U. Henkel, *Dissertation*, Gießen (1977)
12) R. Schlecken, U. Henkel, D. Seebach, *Chem. Ber. 110* (1977) 2880
13) *a:* A. Haas, K. Schlosser, *Tetrahedron Letters 1976*, 4631;
b: A. Haas, K. Schlosser, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc. 101* (1979) 6282
14) J. C. Scaiano, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 4727
15) J. C. Scaiano, K. U. Ingold, *J. Phys. Chem. 80* (1976) 1901
16) J. C. Scaiano, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc. 99* (1977) 2079
17) C. Trapp, C.-S. Wang, R. Filler, *J. Chem. Phys. 45* (1966) 3472
18) D. Seebach, H. B. Stegmann, K. Scheffler, A. K. Beck, K. H. Geiß, *Chem. Ber. 105* (1972) 3905
19) K. Schlosser, *Z. Naturforsch. 37b* (1982) 172
20) K. Schlosser, *Z. Naturforsch. 36b* (1981) 1544
21) E. R. Bell, F. F. Rust und W. E. Vanghan, *J. Am. Chem. Soc. 72* (1950) 337
22) Übersicht: *a)* Th. Koenig in *„Free Radicals"*, Ed. J. K. Kochi, Wiley 1973, Bd. I, S. 113 ff; *b)* J. K. Kochi, P. J. Krusic, *J. Chem. Soc. Spec. Publ. No. 24, Chem. Soc. 1970*, S. 142
23) Übersicht: J. K. Kochi, *ibid. Vol. II*, S. 665
24) K. Schlosser, *unveröffentlichte Ergebnisse*
25) A. Haas, B. Koch, N. Welcman, *Z. anorg. allg. Chem. 427* (1976) 114
26) G. Diderrich, A. Haas, *Chem. Ber. 109* (1976) 3432
27) A. Darmadi, A. Haas, B. Koch, *Z. Naturforsch. 35b*, (1980) 526
28) Reaktionen des $(CF_3Se)_2C{=}Se$ sind Thema der Diplomarbeit F. Fockenberg, Bochum 1982
29) J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Elementary Theorie and Practical Applications*, McGraw-Hill, New York (1972) S. 198
30) M. F. Chiu, B. C. Gilbert, *J. Chem. Soc. Perkin II, 1973*, 258 und dort zitierte Literatur
31) K. W. Kempf,*Diplomarbeit*, Bochum 1978
32) J. C. Scaiano, P. Schmid, K. U. Ingold, *J. Organomet. Chem. 121* (1976), C4
33) J. F. Harris, jr. *J. Org. Chem. 1967*, 2063
34) *Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 35* Zinn-Organische Verb., Tl. 4, S. 52 f; Berlin (1976) und dort zitierte Literatur

35) F. G. Janzen, B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc. 90* (1968) 5909
36) *a:* R. Wilson, D. Kivelson, *J. Chem. Phys. 44* (1966) 154
b: P. W. Atkins, D. Kivelson, *ibid. 44* (1964) 169
c: G. K. Fraenkel, *J. Phys. Chem. 71* (1967) 139
d: J. R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc. 88* (1966) 2064
e: G. Nyberg, *Mol. Phys. 12* (1967) 69
f: M. F. Chiu, B. C. Gilbert, P. Hanson, *J. Chem. Soc. B, 1970*, 1700
g: M. F. Chiu, B. C. Gilbert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973*, 258
37) M. C. R. Symons, Adv. in *Phys. Org. Chem. 1* (1963) 283
38) R. T. Wragg, *Tetrahedron Letters 1971*, 2475
39) D. B. Chesnut, G. J. Sloan, *J. Chem. Phys. 33* (1960) 637
40) H. B. Stegmann, K. Scheffler, D. Seebach, *Chem. Ber. 108* (1975) 64
41) B. G. Segal, M. Kaplan, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys. 43* (1965) 4191
42) *a:* J. Banus, H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. 1950*, 3041
b: J. R. Dacey, *Discuss. Faraday Soc. 14* (1953) 84
c: D. Griller, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc. 96* (1974) 6715
d: G. Brunton, J. F. Taylor, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 4879
e: J. C. Scaiano, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 4727
f: D. Forrest, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc. 100* (1978) 3868
43) J. M. Coxon, B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. Perkin II 1981*, 379
44) E. G. Janzen, B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc. 90* (1968) 5909
45) E. G. Janzen, I. Lopp, *J. Phys. Chem. 76* (1972) 2056
46) A. R. Forrester, S. P. Hepburn, *J. Chem. Soc. (C), 1971*, 701
47) V. A. Tyurikov, A. A. Fainzil'berg, Ya. K. Syrkin, L. V. Okhlobystina, B. I. Shapiro, V. M. Khutoretskii, *Bl. Acad. Sci. USSR, 21* (1972) 2321
48) A. J. Bard, J. C. Gilbert, R. D. Goodin, *J. Am. Chem. Soc. 96* (1974) 620
49) M. Kobayashi, E. Akiyama, H. Minato, N. Kito, *Bl. Soc. Chem. Japan 47* (1974) 1504
50) S. Kikkawa, M. Nomura, Y. Morita, N. Hosokawa, *Chem. Lett. 1974*, 1337
51) I. I. Kandrov, R. G. Gasanov, R. Kh. Freidlina, *Bl. Acad. Sci. USSR 26* (1977) 493
52) M. Kamimori, H. Sakuragi, T. Suekiro, K. Tokumura, M. Yoshida, *Bl. Soc. Chem. Japan 50* (1977) 1195
53) E. G. Janzen, C. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc. 95* (1973) 8205
54) B. B. Adeleke; S. K. Wong, J. K. S. Wan, *Can. J. Chem. 52* (1974) 2901
55) S. M. Aliwi, C. H. Bamford, *J. Chem. Soc., Faraday I 1975*, 1733
56) A. Ledwith, P. J. Russell, L. J. Sutcliffe, *Proc. Roy. Soc. A, 322* (1973) 151
57) L. V. Okhlobystina, V. A. Tyurikov, B. I. Shapiro, Ya. K. Syrkin, A. A. Fainzil'berg, *Bl. Acad. Sci USSR 24* (1975) 2323
58) F. P. Sargent, E. M. Goudy, *Can. J. Chem. 54* (1976) 275
59) G. Brunton, B. C. Gilbert, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc. Perkin II 1976*, 650
60) S. W. Mao, L. Kevan, *J. Phys. Chem. 21* (1976) 2330
61) A. C. Ling, L. Kevan, *J. Phys. Chem. 81* (1977) 605
62) E. G. Janzen, H. J. Stronks, D. E. Nutter jr., E. R. Davis, B J. Blackburn, J. L. Poyer, P. B. McCay, *Can. J. Chem. 56* (1978) 2237
63) W. Kremers, A. Singh, *Can. J. Chem. 58* (1980) 1592

64) E. G. Janzen, H. J. Stronks, D. E. Nutter, E. R. Davis, H. N. Blount, J. L. Poyer, P. B. McCay, *Can. J. Chem. 58* (1980) 1596
65) D. Rekorek, *Z. Chem. 20* (1980) 69
66) E. G. Janzen, H. J. Stronks, *J. Phys. Chem. 85* (1981) 3952
67) C. Chatgilialoglu, B. C. Gilbert, B. Gill, M. D. Sexton, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1980) 1141
68) K. Sommermeyer, W. Seiffert, W. Wilker, *Tetrahedron Letters 1974*, 1821
69) A. L. Bluhm, J. Weinstein, *J. Am. Chem. Soc. 92* (1970) 1444
70) E. G. Janzen, B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc. 91* (1969) 4481
71) *a:* A. G. Davies, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. 91* (1971), 1870
b: G. W. Byers, H. Gruen, H. G. Giles, H. N. Schott, J. A. Kampmeier, *J. Am. Chem. Soc. 94* (1972) 1016
c: S. M. Rosenfeld, R. G. Lawler, H. R. Ward, *J. Am. Chem. Soc. 94* (1972) 9255
d: O. Ito, M. Matsuda, *Bl. Chem. Soc. Japan 51* (1978) 427
72) A. Joshi, G. C. Yang, *J. Org. Chem. 46* (1981) 3736
73) W. R. Cullen, D. C. Frost, M. T. Pun, in *Org. Chem. 9* (1970) 1976
74) *a:* J. F. Harris, *J. Am. Chem. Soc. 84* (1962) 3148
b: W. S. Durell, E. C. Stump jr., G. Westmoreland, C. D. Padgett, *J. Polymer Sci. A 3*(1965) 4065
c: I. L. Knunyants, I. N. Rozhkov, A. M. Aleksandrov, L. M. Yagupol'skii, *J. Gen. Chem. USSR 37* (1967) 1210
d: J. F. Harris, *J. Org. Chem. 37* (1972) 1340
e: E. I. du Pont de Nemours, U. S. P. 3062894 (1961/62); *C. A. 58* (1963) 8307
f: J. F. Harris, *J. Org. Chem. 32* (1967) 2063
75) *Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie*, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 9 (Perfluorhalogenorganoverbindungen der Hauptgruppenelemente), Tl. 1, S. 193 f, Weinheim (1973)
76) P. S. Bolmann, I. Safarik, D. A. Stiles, W. J. R. Tyermann, O. P. Strausz, *Can. J. Chem. 48* (1970) 3872
77) M. Ko, T. Sato, T. Otsu, *Chem. Lett. 1973*, 273
78) E. G. Janzen, B. R. Knauer, L. T. Williams, W. B. Harrison, *J. Phys. Chem. 74* (1970) 3025
79) H. G. Aurich, S. K. Duggal, P. Höhlein, H. G. Klingelhöfler, *Chem. Ber. 114* (1981) 2431
80) E. G. Janzen, *Stereochemistry, Bd. 6* (Ed. L. L. Allinger und E. L. Eliel), S. 177, siehe S. 188 f., Wiley-Interscience New York 1971
81) C. Lagercrantz, *J. Phys. Chem. 75* (1971) 3466
82) E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res. 2* (1969) 279
83) *a:* A. Machor, Th. A. Wajer, Th. de Baer, J. D. W. van Voorst, *Tetrahedron Letters 1967* 385
b: A. Machor, Th. A. Wajer, Th. J. de Baer, *ibid.* (1968) 1623
84) *a:* I. H. Leaver, G. C. Ramsay, *Tetrahedron 25* (1969) 5669
b: I. H. Leaver, G. C. Ramsay, *Austral. J. Chem. 22* (1969) 1891
85) K. S. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc. 92* (1970) 2427
86) R. Lingel, *Diplomarbeit*, Bochum 1981, S. 62f
87) T. N. Bell, R. Berkley, A. E. Platt, A. G. Sherwood, *Can. J. Chem. 52* (1974) 3158
88) A. Haas, M. Lieb, *Chem. Ber. 111* (1978) 2891

89) A. Haas, W. Klug, *Chem. Ber. 101* (1968) 2609
90) J. E. Purvis, H. O. Jones, H. S. Tasker, *J. Chem. Soc. 97* (1910) 2288
91) M. E. Peach, *J. Chem. 46* (1968) 2699
92) R. N. Haszeldine, R. B. Rigby, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. Perkin I 1972* 2180
93) P. de Mayo, *Acc. Chem. Res. 9* (1976) 52
94) G. Didderich, A. Haas, M. Yazdanbakhsch, *Chem. Ber. 110* (1977) 916
95) D. J. L. Clive, S. M. Menchen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978*, 356
96) D. Seebach, *Chem. Ber. 105* (1972) 487
97) D. Seebach, K. H. Geiß, A. K. Beck, B. Graf und H. Daum,*Chem. Ber. 105* (1972) 3280
98) *a:* H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc. 61* (1939) 109
b: ibid. 71 (1949) 4062
c: W. Dumont, P. Bayet, A. Krief, *Angew. Chem. 86* (1974) 857
99) D. Seebach, N. Peleties, *Chem. Ber. 105* (1972) 511
100) D. van Ende, A. Cravador, A. Krief, *J. Organomet. Chem. 177* (1979)1
101) S. Raucher, G. A. Koolpe, *J. Org. Chem. 43* (1978) 3794
102) L. F. Johnson, W. C. Jankowski, *Carbon – 13 NMR Spectra*, Wiley, New York 1972, Sp. 97
103) Pretsch, Clerc, Seibl, Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Berlin, Heidelberg, New York 1976
104) W. Gombler, *Z. Naturforsch. 36b* (1981) 1561
105) J. B. Stothers, *Carbon – 13 NMR Spectroscopy, Academic Press*, New York 1972, S. 362 f.
106) P. Robson, M. Stacey, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc. 1960*, 4754
107) M. E. Peach, H. G. Spiney, *Can. J. Chem. 49* (1971) 644
108) *a:* F. Pietra, *Quart. Rev. 23* (1969) 504
b: G. C. Finger, C. W. Kruse, *J. Am. Chem. Soc. 78* (1956) 6034
109) F. Arndt, *Liebigs Ann. Chem. 384* (1911) 322; *ibid. 396* (1913)1
110) *a:* J. C. Tatlow, *Nature 178* (1956) 199
b: K. Wallefels, W. Draber, *Chem. Ber. 90* (1957) 2819
c: J. Burdon, *Tetrahedron 21* (1965) 1101
111) P. L. Coe, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem Soc. 1962*, 3227
112) *a:* V. L. Salenko, L. S. Kobrina, G. G. Yakobson, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1978*, 103; *C. A. 90* (1979) 22453k
b: V. L. Salenko, L. S. Kobrina, G. G. Yakobson, *ibid. 1978*, 97; *C. A. 90* (1979) 38288w
c: J. P. B. Sandall, R. Bolton, G. H. Williams, *J. Fluorine Chem. 3* (1973)
d: P. H. Oldham, G. H. Wiliams, B. A. Wilson, *J. Chem. Soc. (C) 1971*, 1094
e: J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, A. R. Parkinson, *J. Chem. Soc. 1962*, 4966
113) G. R. A. Brandt, H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. 1952*, 2549
114) S. Nabi, N. Sheppard, *J. Chem. Soc. 1959*, 3439
115) A. J. Downs, A. Haas, *Spectrochim. Acta, 23a* (1967) 1023
116) C. J. Marsden, *J. Fluorine Chem. 5* (1975) 423
117) C. J. Marsden, *J. Fluorine Chem. 5* (1975) 401
118) A. Darmadi, *Diplomarbeit*, Bochum 1977
119) W. Beck, K. H. Stetter, S. Tadros, K. E. Schwarzhans, *Chem. Ber. 100* (1967) 3944
120) I. J. Hyams, E. R. Lipincott, R. T. Bailley, *Spectrochim. Acta 22* (1966) 695
121) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Bungay 1968, S. 131

122) Abramovitch, *Can. J. Chem. 37* (1959) 361
123) C. A. Frenzel, K. E. Blick, C. R. Bennett, K. Niedenzu, *J. Chem. Phys. 53* (1970) 198
124) D. H. Williams, I. Fleming, *Spektroskopische Methoden in der Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart 1971, S. 72
125) J. E. Stewart, *J. Chem. Phys. 30* (1959) 1259
126) D. Hadzi, J. Kidric, Z. V. Knezevic, B. Barlic, *Spectrochim. Acta 32A* (1976), 693
127) A. Haas, B. Koch, N. Welcman, H. Willner, *Spectrochim. Acta 32A* (1976) 497
128) W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem. 30* (1965) 1375
129) M. J. Janszen, *Rec. Trav. Chim. 79* (1960) 464
130) J. Fabian, H. Viola, R. Mayer, *Tetrahedron 23* (1967) 4323
131) G. N. Dolenko, S. A. Krupoder, L. N. Mazalov, L. I. Nasanova, G. G. Furin, G. G. Yakobson, *Bl. Acad. Sci. USSR, 28* (1979) 315
132) W. Gombler, H.-U. Weiler, *J. Fluorine Chem. 15* (1980) 279
133) W. Brüggemann, persönliche Mitteilung
134) W. Brugel, *NMR-spectra and chemical structure, Vol.I, Academic Press*, New York, London 1967
135) Stadler Standard Spectra, a: Nr. 10513, b: Nr. 6375, c: Nr. 6735
136) E. Lustig, E. A. Hansen, E. P. Ragelis, *Org. Magn. Resonance, 1* (1969) 283
137) M. G. Hogben, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc. 91* (1969) 295
138) E. Nield, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc. 1959*, 166
139) J. M. Briggs, E. W. Randall, *J. Chem. Soc. Perkin II 1973*, 1789
140) F. J. Weigert, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc. 91* (1969) 4940
141) N. Muller, D. T. Carr, *J. Phys. Chem. 67* (1963) 112
142) M. R. C. Gerstenberger,*Dissertation*, Bochum 1980
143) W. Gombler, *Z. Naturforsch. 36b* (1981) 535
144) W. Gombler, *Spectrochim. Acta 37A* (1981) 57
145) H. Borowski, *Dissertation*, Bochum 1980
146) K. A. Jensen, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand. 20* (1966) 597
147) W. D. Jamieson, M. E. Peach, *J. Fluorine Chem. 2* (1972/73) 119
148) W. D. Jamieson, M. E. Peach, *Org. Mass Spectrom. 8* (1974) 147
149) H. G. Kuivila, O. F. Beumel, jr., *J. Am. Chem. Soc. 83* (1961) 1246
150) Reboul, *Liebigs Ann. Chem. 124* (1862) 271
151) C. W. Tullock, D. D. Coffmann, *J. Org. Chem. 25* (1960) 2016
152) M. Häberlein, *Dissertation*, Bochum 1957
153) *a:* A. Haas, M. E. Peach, P. Schott, *Angew. Chem. 77* (1965)
b: A. Haas, P. Schott, *Chem. Ber. 101* (1968) 3407
154) E. H. Mann, D. D. Coffmann, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc. 81* (1959) 3575
155) M. Picon, *Compt. rend. 195* (1932) 1274; *Bl. Soc. chim. 53* (1933) 249; *Ann. Chim. anal. 15* (1933) 56
156) R. Walz, *unveröffentliche Ergebnisse*
157) Präparat des Anorg. chem. Grundpraktikums an der Ruhr-Universität Bochum
158) J. W. Dale, H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. 1958*, 2939
159) A. Darmadi, *Dissertation* , Bochum 1980
160) Imp. Smelting Co., Neth. Appl. 6605036 (1965); *C. A. 66* (1967) P65492u
161) F. A. M. Ayanbadejo, *Ph. D. Thesis*, University of Birmingham (1964)

162) F. A. M. Ayanbadejo, *Spectrochim. Acta 25A* (1969) 1009
163) K. Wittel, A. Haas, H. Bock, *Chem. Ber. 105* (1972) 3865
164) *a:* B. Rathke, *Ber. dtsch. chem. Ges. 21* (1888) 2539
b: A. Schönberg, A. Stephenson, *Ber. dtsch. chem. Ges. 66* (1933) 567
165) B. M. Brown, S. F. Acree, *J. Am. Chem. Soc. 38* (1916) 2149
166) G. B. Watts, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc. 94* (1972) 491
167) T. T. Tidwell, *Tetrahedron 34* (1978) 1855
168) J. Slutsky, R. C. Bingham, P. von Schleyer, W. C. Dickerson, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc. 96* (1974) 1969
169) G. Glocker, *J. Phys. Chem. 63* (1959) 828
170) R. T. Wragg, P. Coe, Yardley, James, *Tetrahedron 28* (1972) 105
171) P. R. Robson, T. A. Smith, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc. 1963*, 3692

Lebenslauf

27.04.1954	Geburt in Neustadt a. d. Aisch als Sohn des Postbeamten Paul Kempf
1960 bis 1969	Schulbesuch in Essen (Abschluß: „Mittlere Reife“)
1969 bis 1972	Besuch des städt. math.-naturwiss. Gymnasiums in Mühlheim a. d. Ruhr (Abitur im Sommer 1972)
WS 1972/73 bis SS 1978	Studium der Chemie an der Ruhr-Universität Bochum Abschluß des Grundstudiums im Oktober 1974 Diplom, Juli 1978, am Lehrstuhl für Anorg. Chemie II bei Prof. Dr. mult. A. Haas
01.08.1978 bis 31.11.1979	Zivildienst
Januar 1980	Beginn der Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum
Persönliches	Seit August 1973 verheiratet, ein Kind